Desenvolvimento de Técnicas de Recristalização de Fitas de Silício para Aplicação Fotovoltaica

João Carlos Cardoso Henriques

Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Desenvolvimento de Técnicas de Recristalização de Fitas de Silício para Aplicação Fotovoltaica

Tese de Doutoramento
na especialidade de
Física da Matéria Condensada

João Carlos Cardoso Henriques

Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Prefácio

O presente trabalho constitui uma modesta contribuição para o desenvolvimento de técnicas de recristalização por zona fundida, ZMR (*Zone Melting Recrystallization*), de fitas de silício consistindo, no essencial, na exploração de novas possibilidades e na resolução, pela via experimental, dos problemas tecnológicos daí resultantes. O termo *recristalização*, de uso comum no contexto de técnicas de processamento de semicondutores, é entendido principalmente como um processo de refinação de materiais por multiplas cristalizações daqueles. Não deve, por isso, confundir-se com o seu uso no âmbito de processos metalúrgicos, onde geralmente designa a geração de uma nova microestrutura, por tratamento térmico de recozimento, em materiais endurecidos por deformação plástica, tendo em vista a alteração das suas propriedades mecânicas. Ambos os processos têm a característica comum de propiciarem um crescimento significativo do tamanho do grão dos materiais de base (o que nos processos metalúrgicos nem sempre é desejável).

Apesar de ser principalmente um trabalho de desenvolvimento, a demonstração da possibilidade de recristalização óptica com redução de espessura, STTRECH (*Silicon Tape Thickness Reduction and Crystallization*), em atmosfera inerte por deformação plástica dos bordos das fitas, tanto quanto é do meu conhecimento, constitui uma implementação

absolutamente nova da técnica de ZMR. Por outro lado, deve também referir-se que a técnica designada de Zona Fundida Linear (óptico-resistiva) não foi primariamente desenvolvida como método de ZMR mas sim com vista a um futuro processo de geração de fitas a partir de matéria-prima. No entanto, neste trabalho, serão abordados apenas os resultados relativos ao processo de ZMR com base no mesmo princípio.

Conseguiram-se avanços importantes na compreensão das técnicas e dos seus limites, nomeadamente no que se refere às dimensões e taxas de crescimento das fitas recristalizadas. Foram processadas fitas com larguras até 75 mm a velocidades até 45 $mm \cdot min^{-1}$ e com redução de espessura até 100 μm, note-se todavia que estes parâmetros não são independentes. Apesar do desenvolvimento de células fotovoltaicas não constituir objecto do estudo aqui apresentado, foram realizadas algumas células simples, exclusivamente para determinação de parâmetros de qualidade dos substractos produzidos. Estas demonstraram rendimentos de conversão próximos de 10% e potencial para valores superiores com processamento adequado dos materiais recristalizados.

Quero aqui agradecer expressamente aos Professores Doutores António Gomes Vallêra e Jorge Maia Alves a sua orientação dos trabalhos e valiosas sugestões para o seu progresso, assim como a sua revisão desta tese. Ao Professor Doutor João Manuel Serra, de cujo trabalho sou continuador, pelas ideias transmitidas e ajuda no sector da instrumentação. A todos os colegas de laboratório, com quem partilhei ideias e experiências durante os últimos 5 anos, nomeadamente ao colega Roberto Marçal Gamboa, a quem estou grato pela sua amizade e dedicação, assim como pela sua colaboração na realização e caracterização de células fotovoltaicas. Ao pessoal das oficinas mecânicas da FCUL pela sua contribuição no projecto e execução de inúmeros componentes para fornos ópticos e óptico-resistivos. Este trabalho foi realizado ao abrigo de uma bolsa da Fundação para a Ciência e Tecnologia (MCT) no âmbito do programa PRAXIS XXI.

João C. C. Henriques

Março de 2002

Índice

Prefácio III

Sinopse IX

Abstract XIII

1. Tecnologias e Materiais para Aplicação Fotovoltaica: Os Desafios da Indústria 1

1.1 Materiais para Aplicação Fotovoltaica 2
1.2 *Pay-Back* Energético dos Sistemas 5
1.3 Custos e Incentivos dos Sistemas 7
1.4 Perspectivas e Possibilidades Futuras 9
1.5 Técnicas Convencionais de Cristalização e Corte do Silício 11
1.6 Técnicas de Cristalização do Silício sob a Forma de Fita 14

1.6.1 *Edge-defined Film-fed Growth* (EFG) 14
1.6.2 *String-Ribbon* (S-R) 17
1.6.3 *Dendritic Web* (D-Web) 18

1.7 Técnicas de Recristalização do Silício 20
1.8 Referências 23

2. Descrição do Sistema de Recristalização 33

2.1 Concentração de Radiação 33
2.2 Fontes de Radiação 37
2.3 Corpo do Forno 38
2.4 Sistema de Translação 42
2.5 Controlo da Atmosfera 43
2.6 Referências 43

3. Variantes das Técnicas de Recristalização 45

3.1 Materiais de Base 46
3.2 Recristalização em Atmosfera Inerte 48
3.3 Recristalização em Atmosfera Oxidante 52
3.4 Recristalização por STTRECH em Atmosfera Oxidante 53
3.5 Recristalização Bifásica 55
3.6 Recristalização por STTRECH em Atmosfera Inerte (Deformação Plástica do Bordo) 56
3.7 Recristalização por Zona Fundida Linear (Óptico-Resistiva) 58
3.8 Consumo Energético dos Processos 59
3.9 Referências 62

4. Distribuição de Temperatura e Efeitos na Zona Fundida 65

4.1 Perfil de Temperatura 66
4.2 Isotérmicas de Oxidação 68
4.3 Velocidade de Cristalização 69
4.4 Efeitos da Velocidade na Forma da Zona 72
4.5 Instabilidades da Interface Sólido-Líquido: Facetas 76
4.6 Transientes de Temperatura 82
4.7 Referências 84

5. Tensões Internas 87

5.1 Efeitos da Distribuição de Temperatura 88
5.2 Propriedades do Silício e Tensões Residuais 91
5.3 Deformação Estrutural 95
5.4 Referências 97

6. Distribuição e Efeitos das Impurezas 100

6.1 Coeficiente de Distribuição 101
6.2 Recristalização por Zona Fundida (ZMR) 103
6.3 Efeitos das Principais Impurezas: Oxigénio, Carbono e Azoto 106

6.3.1 Oxigénio 106
6.3.2 Carbono 110
6.3.3 Azoto 112

6.4 *Gettering* e Passivação 113
6.5 Referências 114

7. Morfologia e Microestrutura 119

7.1 Superfícies em Atmosfera Oxidante: Camada de Óxido 120
7.2 Superfícies em Atmosfera Inerte: Protuberâncias 124
7.3 Fronteiras de Grão 126
7.4 Sub-Fronteiras de Grão (SGB) 129
7.5 Maclas 131
7.6 Falhas de Empilhamento Induzidas por Oxidação (OSF) 134
7.7 Deslocações 136
7.8 Referências 143

8. Características Ópticas e Eléctricas 149

8.1 Absorção Óptica 150
8.2 Processos de Recombinação 153
8.3 Comprimento de Difusão dos Portadores 154
8.4 Caracterização dos Materiais Recristalizados 159
8.5 Células Fotovoltaicas nos Materiais Recristalizados 162
8.6 Referências 167

9. Conclusões e Perspectivas Futuras 171

9.1 Técnicas de Recristalização Desenvolvidas 172
9.2 Características dos Materiais Produzidos 174
9.3 Apreciação dos Resultados: Critério de Mérito 177
9.4 Referências 179

Sinopse

A presente tese começa por oferecer uma perspectiva geral da indústria fotovoltaica actual, no que respeita às tecnologias e materiais empregues e seus méritos relativos, em particular do ponto de vista económico, pois o objectivo das tecnologias desenvolvidas é, afinal, a redução dos custos dos sistemas fotovoltaicos, condição essencial ao sucesso desta alternativa energética. Procura-se enquadrar as técnicas desenvolvidas no contexto mais vasto da indústria e demostrar a sua pertinência, evidenciando as limitações das tecnologias convencionais e as vantagens das técnicas de cristalização de silício directamente sob a forma de fitas finas. Apresentam-se para tal exemplos de outras técnicas de sucesso na indústria, que servem de referência e de alguma forma inspiraram o presente trabalho.

Os detalhes construtivos e critérios de projecto do presente sistema de recristalização por zona fundida, ZMR (*Zone Melting Recystallization*), são apresentados no capítulo 2. Neste sistema a zona fundida é obtida por concentração óptica com espelhos cilíndricos elípticos confocais. O processo pode eventualmente ser complementado por aquecimento resistivo da fita. Segue-se, no capítulo 3, uma descrição das principais técnicas de recristalização implementadas, a saber, a recristalização óptica e a recristalização por Zona Fundida Linear (óptico-resistiva), cada uma das quais exploradas em diversas variantes com características específicas. De

realçar as variantes de STTRECH (*Silicon Tape Thickness Reduction and Crystallization*) realizadas em atmosfera oxidante e inerte com aumento de área e correspondente redução de espessura dos materiais recristalizados. São referidas as diversas soluções encontradas para um dos problemas mais importantes nas técnicas de geração de fitas, a estabilização dos bordos, e as dificuldades no controlo dos processos, inerentes ao facto de estes estarem ainda num estágio muito incipiente do seu desenvolvimento.

Apresentam-se, no capítulo 4, resultados das medidas da distribuição de temperatura no sistema e efeitos desta na velocidade limite de recristalização. Mostra-se que nos regimes limites de funcionamento ocorrem instabilidades da interface sólido-líquido, como o aumento anómalo da curvatura desta, fusão superficial com transporte de massa e formação de facetas, que condicionam a qualidade das fitas produzidas. Mostram-se também resultados relativos aos transientes de temperatura dos processos.

As tensões internas, induzidas nas fitas durante o crescimento, constituem a principal limitação à taxa de produção em todas as técnicas de crescimento vertical e são objecto de estudo no capítulo 5. Dada a complexidade do problema são apenas aflorados, principalmente de forma qualitativa, alguns aspectos considerados pertinentes, dos efeitos da distribuição de temperatura nas referidas tensões e indicadas as propriedades mecânicas do silício relevantes para o efeito. São apresentados resultados de medidas das tensões residuais nas fitas produzidas e possíveis razões para a deformação estrutural observada nas mais finas e largas. Sugerem-se também formas de melhorar a distribuição de temperatura no presente sistema, por comparação com outras técnicas de crescimento de fitas.

O efeito de parâmetros de recristalização, como a velocidade e a largura da zona, na distribuição das impurezas nas fitas são evidenciados no capítulo 6, apresentando para tal os princípios básicos da técnica de ZMR. São referidos os efeitos da presença dos contaminantes do silício mais relevantes no trabalho desenvolvido, o oxigénio, o carbono e o azoto, e apresentados resultados relativos à concentração destes nas fitas produzidas, assim como observações dos precipitados que lhes estão associados. Finalmente indicam-se diversos tratamentos térmicos que, embora não tenham sido objecto de estudo no presente trabalho, constituem opções de pós-processamento que já demonstraram notáveis incrementos de qualidade em materiais produzidos por outras técnicas de cristalização.

No capítulo 7 analisam-se algumas características morfológicas e microestruturais das fitas produzidas, realçando a qualidade da superfície das fitas de recristalização simples em atmosfera oxidante e os problemas inerentes à camada de óxido nas fitas de STTRECH recristalizadas na mesma atmosfera. Não são esquecidos os defeitos específicos das fitas recristalizadas em atmosfera inerte e, em ambos os casos, são oferecidas

explicações para os mesmos. A respeito da microestrutura são recordados alguns conceitos básicos sobre fronteiras de grão, maclas, falhas de empilhamento e deslocações, mecanismos de geração e efeitos na qualidade dos materiais, sendo dados exemplos destes defeitos nos materiais estudados, incluindo de alguns associados à recristalização superficial e à precipitação de oxigénio. Apresentam-se resultados relativos à dimensão característica de grão e densidade de deslocações nas diversas variantes de recristalização, sugerindo em vários casos, tratamentos térmicos específicos para reduzir a densidade dos defeitos observados.

Uma breve referência às propriedades ópticas e eléctricas do materiais recristalizados e da forma como estas são afectadas pelas impurezas e defeitos estruturais, indicados anteriormente, é dada no capítulo 8. O comprimento de difusão dos portadores minoritários é tomado como o principal parâmetro de qualidade dos materiais neste trabalho, pelo que a sua influência no rendimento das células fotovoltaicas é evidenciado, assim como os resultados da suas medidas, pela técnica de resposta espectral, para as diversas variantes de recristalização. São também apresentados parâmetros característicos de células realizadas nos mesmos materiais.

Finalmente conclui-se fazendo um revisão crítica das técnicas desenvolvidas, dos principais avanços e inovações, e das características dos materiais produzidos, estabelecendo um critério objectivo de avaliação das referidas técnicas.

Abstract

The present thesis starts by offering a general perspective of today's photovoltaic industry, regarding the employed technologies and materials and their relative merits, particularly from an economical point of view, since the objective of the developed technologies is, after all, the cost reduction of the photovoltaic systems, which is an essential condition for the success of this energy alternative. It seeks to frame the developed techniques in the larger context of the industry and to demonstrate its pertinence, showing the limitations of the conventional technologies and the advantages of crystallizing silicon directly in ribbon form. For such purpose, examples of other successful techniques in the industry are presented, which serve as a reference and somehow inspired the present work.

Constructive details and design criteria for the present ZMR (*Zone Melting Recrystallization*) system are presented in chapter 2. In this system the molten zone is obtained by optical concentration with confocal elliptical cylindrical mirrors. The process can eventually by complemented by resistive heating of the ribbon. Following, in chapter 3, a description of the main recrystallization techniques implemented, that is, the optical recrystallization and the Linear Molten Zone (optical-resistive), each one explored in several variants with specific characteristics. Special significance is given to the STTRECH (*Silicon Tape Thickness Reduction and Crystallization*) techniques

performed in both inert and oxidant atmospheres with area increase and a corresponding thickness decrease of the recrystallized materials. The several solutions found for one of the most important problems of all ribbon generation techniques, the edges stabilization, are explained, as well as the processes control difficulties, inherent to the fact that these are still in a very incipient stage of development.

Results of the temperature distribution measurements in the system and its effect in the limit recrystallization rate are presented in chapter 4. It is shown that, in the limit operating regimens, solid-liquid interface instabilities occur, like its anomalous curvature increase, superficial fusion with mass transport and facet formation, which conditioned the produced ribbon quality. Results concerning the processes temperature transients are also shown.

Internal stresses, induced in the ribbons during their growth, constitute the main limitation to the production throughput in all vertical growth techniques and are the object of study of chapter 5. Given the problem complexity, some aspects considered pertinent, of the temperature distribution effects in the mentioned stresses, are superficially touched, mainly in a qualitative way, and some relevant silicon mechanical properties revised. Results of the residual stresses measurements in the produced ribbons and possible reasons for the observed buckling in the wider and thinner ones are presented. Ways of improving the present system's temperature distribution, by comparison with other ribbon growth techniques, are also suggested.

The effect of recrystallization parameters, like growth rate and zone width, in the ribbons impurity distribution is shown in chapter 6, presenting for such purpose the basic principles of the ZMR technique. The effects of the presence of the most relevant silicon contaminants in the developed work, oxygen, carbon and nitrogen, are mentioned and results regarding the concentration of these in the produced ribbons, as well as observations of the associated precipitates are presented. Finally several thermal treatments are indicated which, although not having been object of study in the present work, constitute post-processing options which have already demonstrated remarkable quality increments in materials produced by other crystallization techniques.

In chapter 7 some morphological and microstructural characteristics of the produced ribbons are analyzed, emphasizing the surface quality of those simply recrystallized in an oxidant atmosphere and the problems associated with the oxide layer on ribbons recrystallized by STTRECH in the same atmosphere. The specific defects of ribbons recrystallized in an inert atmosphere were not forgotten and, in both cases, explanations were offered for those defects. Concerning microstructure some basic concepts on grain boundaries, twinning, stacking faults and dislocations, generation mechanisms and effects in the materials quality are remembered. Examples

of these defects in the studied materials are given, including some associated to superficial recrystallization and oxygen precipitation. Results regarding characteristic grain size and dislocation density in the several recrystallization variants are presented suggesting, in some cases, thermal treatments specifically for reducing the observed defect density.

A short reference to the optical and electrical properties of the recrystallized materials and the way in which these are affected by the impurities and structural defects, indicated previously, is made in chapter 8. The minority carrier diffusion length is taken as the main materials quality parameter in this work, thus its influence in the efficiency of the photovoltaic cells is shown, along with results of its measurements, by the spectral response technique, for the several recrystallization variants. Characteristic parameters of photovoltaic cells made on the same materials are also presented.

Finally the work is concluded with a critical revision of the developed techniques, the main advances and innovations and the produced materials characteristics, establishing an objective evaluation criterion for the mentioned techniques.

1. Tecnologias e Materiais para Aplicação Fotovoltaica: Os Desafios da Indústria

O presente trabalho insere-se no contexto da procura de fontes de energia alternativas, capazes de complementar, com vantagem para o meio ambiente, as formas convencionais de produção de energia, de origem fóssil ou nuclear. No capítulo introdutório do presente trabalho pretende-se dar uma perspectiva geral da indústria fotovoltaica actual, no que respeita às tecnologias e materiais empregues e seus méritos relativos. Não foram esquecidos os seus problemas e desafios, reflectindo de certa forma os interesses do autor, uma vez que a consciência destes é condição essencial ao progresso. Especial atenção foi concedida aos aspectos económicos, pois convém não perder de vista que o objectivo das tecnologias desenvolvidas – a sua própria razão de ser – é a redução dos custos dos sistemas fotovoltaicos, condição absolutamente necessária ao sucesso desta alternativa no grande mercado da energia. Procura-se enquadrar as técnicas desenvolvidas no contexto mais vasto da indústria e demostrar a sua pertinência, evidenciando as limitações das tecnologias convencionais e as vantagens das técnicas de cristalização de silício directamente sob a forma de fitas finas, apresentando para tal exemplos de outras técnicas de sucesso na indústria, que de alguma forma inspiraram o presente trabalho.

1.1 Materiais para Aplicação Fotovoltaica

O aproveitamento da energia electromagnética proveniente do sol e sua transformação directa em energia eléctrica pode realizar-se por intermédio de dispositivos electrónicos designados como células solares fotovoltaicas. Para a distribuição espectral da radiação solar os materiais em que se observa o efeito fotovoltaico são semicondutores. Dentre estes e para aplicações terrestres o silício é o material clássico representando actualmente cerca de 90% da indústria fotovoltaica. A produção de módulos fotovoltaicos no ano 2000 foi superior a 250 MW, distribuindo-se de forma aproximadamente igual entre módulos de silício mono- e policristalino, com o segundo em ascendência face ao primeiro [1, 2, 3]. Com efeito, nos últimos 5 anos quase todas as novas instalações de manufactura de módulos empregam silício policristalino [4].

O máximo rendimento de conversão possível para os dispositivos fotovoltaicos depende das propriedades electrónicas do material escolhido e da configuração das células nele construídas. Para um dispositivo simples de silício cristalino, apenas aproximadamente 44% da energia do espectro solar está disponível para conversão em energia eléctrica, correspondente à banda espectral com energia acima da do hiato inter-bandas do silício. Todavia, a fracção efectivamente aproveitada é muito inferior, por um lado devido à natureza quântica da absorção – o excesso de energia dos fotões (acima da do hiato) não é convertível em energia eléctrica (dissipa-se sob a forma de calor) e, por outro lado devido a limitações internas – processos de recombinação dos portadores de carga gerados. Assim o cálculo do rendimento máximo depende também das hipóteses que se fizerem sobre estas perdas do material (cf. secs. 8.1, 8.2). Uma discussão pormenorizada dos limites de rendimento dos dispositivos fotovoltaicos pode encontrar-se na referência [5]. O máximo teórico para o silício cristalino, sem concentração de radiação, é da ordem de 26,5% [6, 7]. Os rendimentos de conversão já atingiram para células silício monocristalino 24,7%, e para policristalino (de pequena área) 19,8% [8, 9].

Apesar da baixa absorção óptica já foram demonstrados rendimentos superiores a 20% em células de silício cristalino realizadas em filmes de espessura inferior a 50 μm, auto-sustentáveis ou sobre um substrato (e.g. estrutura SOI – *Silicon-On-Insulator*), e superiores a 10% em células de apenas 2 μm de espessura, obtidas por deposição química (PE-CVD – *Plasma Enhanced - Chemical Vapour Deposition*) sobre vidro [10, 11, 12]. Todavia, de acordo com especialistas neste domínio, não existe nenhuma razão teórica para que rendimentos superiores a 20% não possam obter-se com filmes de silício cristalino tão finos quanto 1 μm [13, 14]. Para filmes de silício amorfo os recordes de rendimento (estabilizados) são de 13% para

células em configuração de tripla junção, e ligeiramente acima dos 10% para módulos [15, 16, 17].

As tecnologias fotovoltaicas baseadas no silício encontram-se numa posição privilegiada para um futuro próximo pelas razões económicas que advêm de:

1. Abundância – o silício é o segundo elemento mais abundante na crusta terrestre (~28%).
2. Maturidade cientifica e tecnológica – herança de meio século de investigação e acelerado desenvolvimento na indústria electrónica (com que pode partilhar infra-estruturas), que representa um dos maiores sectores económicos mundiais.
3. Alto rendimento de conversão – já demonstrado em células fotovoltaicas.
4. Facilidade de purificação e dopagem – coeficiente de distribuição baixo para a maior parte das impurezas metálicas e alto para os dopantes.
5. Excelente estabilidade do óxido nativo – permite facilmente passivar as superfícies dos dispositivos.
6. Não toxicidade – muito importante para aplicações de grande consumo.

Em competição com o silício, e em franca expansão, encontram-se os compostos binários do tipo $A^{II}B^{VI}$ (e.g. CdTe) ou $A^{III}B^{V}$ (e.g. GaAs), ternários como $A^{I}B^{III}C_2^{VI}$ (e.g. $CuInSe_2$) ou quaternários como $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ (CIGS) e outros (índice superior refere o grupo B da Tabela Periódica de Elementos) sob a forma de filmes finos (< 10 μm) sobre substratos inertes. Todavia, no ano 2000, estes (juntamente com os filmes de silício amorfo) representaram pouco mais que 10% da indústria fotovoltaica [18]. A escassez de alguns destes elementos (e.g. In, Te, Se) e a toxicidade de outros (e.g. As, Cd) põem problemas de difícil resolução, no entanto, de acordo com vários estudos de especialistas na indústria, estes materiais apresentam, de facto, o maior potencial (e maior risco) a longo prazo. Contudo o silício cristalino deverá manter a sua hegemonia, pelo menos na próxima década [1, 19].

A vantagem destes materiais reside no facto de serem em geral semicondutores de hiato directo e mais próximo do valor ideal, cerca de 1,5 eV (vs. 1,12 eV para o Si), o que os torna mais adequados do que o silício para absorção do espectro solar, requerendo apenas alguns mícrons de espessura para obter elevados rendimentos conversão. Por exemplo o recorde para CIGS é 18,8 % numa célula com apenas 3 μm de espessura [15]! No entanto rendimentos de dispositivos fotovoltaicos até 37% (recorde absoluto) já foram demostrados para as células do tipo $A^{III}B^{V}$ em configuração de multijunção [20].

Do ponto de vista tecnológico os filmes finos têm a vantagem de permitirem uma construção monolítica dos módulos, com um grande número de células interligadas para produzir uma tensão de saída próxima da tensão da rede. Podem também depositar-se a baixa temperatura (e.g. *Sputtering*), com vantagem económica e maior versatilidade na escolha de substratos. Estes podem, por exemplo, ser polímeros leves e flexíveis (processo *roll-to-roll*) como os dos módulos das fotografias 1.1, realizados em silício amorfo e que pesam apenas 1 $kg \cdot m^{-2}$, podendo apresentar um raio de curvatura mínimo de 5 mm. O rendimento médio é de 8,1% em grandes áreas e pode atingir 11,1% em pequenas áreas [21, 22]. O módulo é vendido em rolos e aplica-se como papel de parede!

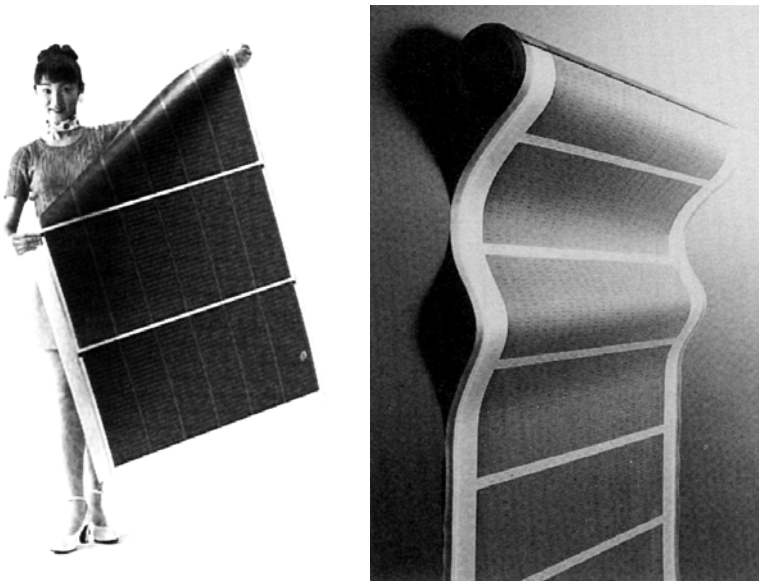


Figura 1.1 Módulos de silício amorfo em substratos poliméricos da Fuji Electric [21, 22].

A mesma tecnologia, mas com materiais como o $CuInSe_2$, oferece potências específicas superiores a 1,5 $kW \cdot kg^{-1}$, o que tem grande interesse para aplicações móveis ou espaciais [23]. Para um futuro mais longínquo as células poderão mesmo vir a ser realizadas nos próprios materiais poliméricos. Esta possibilidade já foi demostrada em polímeros semicondutores e pode vir a constituir uma alternativa de muito baixo custo [26, 27].

1.2 *Pay-Back* Energético dos Sistemas

Ao contrário da indústria electrónica na qual o desenvolvimento tem sido orientado no sentido do maior desempenho dos dispositivos, na indústria fotovoltaica maior ênfase tem sido dada aos aspectos económicos uma vez que a redução dos custos é um imperativo para a penetração no grande mercado da energia. A importância adquirida por esta indústria nos últimos anos é ilustrada pelo envolvimento de grandes empresa internacionais do sector da energia como a BP, Shell e Siemens.

O *pay-back* energético, ou seja o tempo necessário para um sistema produzir a mesma energia que foi utilizada no seu fabrico, é uma parâmetro interessante de comparação da eficiência de diversos sistemas de geração de energia. Para a sua determinação é necessário ter em conta a energia efectivamente produzida pelos módulos e não apenas aquela estimada a partir do valor da sua potência nominal, usualmente designada em Watt-pico (W_p). Esta é medida em condições de teste normalizadas, reprodutíveis com relativa facilidade em laboratório, mas que não representam condições que possam normalmente esperar-se em operação para um módulo típico. O desempenho destes em condições realistas é geralmente inferior ao das condições de teste. Estas realizam-se com um espectro AM1.5G normalizado para $1kW \cdot m^{-2}$ a $25 \pm 2ºC$. A designação AMn(G,D) refere *Air Mass* n, em que n é a razão entre o percurso óptico real e o percurso mínimo da radiação ($n = Sec\theta$ com θ é o ângulo de incidência relativamente à superfície terrestre), G ou D indicam se o espectro deve tomar-se como Global (G) ou apenas Directo (D). O espectro global inclui as componentes directa e difusa da radiação solar, sendo que a segunda contribui com cerca de 20% da energia (podendo ascender a 100% em dias nublados). Estas condições de teste combinam o espectro de um dia claro de primavera com a irradiancia de um dia de verão e a temperatura da célula de um dia de inverno, ou seja condições pouco típicas de dias no norte da Europa onde a irradiancia raramente excede 850 $W \cdot m^{-2}$ caindo para menos de 100 $W \cdot m^{-2}$ em dias nublados [28]. O rendimento médio anual dos módulos em condições realistas é cerca de 2/3 do das normalizadas. As principais perdas são devidas a desvios na distribuição espectral (diários e sazonais) e ao coeficiente de temperatura ($-0,4\%K^{-1}$ para silício cristalino e $-0,1\%K^{-1}$ para silício amorfo), visto que as células no módulo funcionam a uma temperatura significativamente superior às normalizadas (44 a 80ºC no Sudão, -5 a 55ºC na Alemanha) [11, 29, 30, 31].

As perdas anuais por reflexão dos módulos são de 6,7-10,8% [32]. Em locais com muito pó ou areia as perdas por oclusão são consideráveis, como mostra uma experiência no Egipto: 35% no primeiro mês e 60% em 6 meses na ausência de limpeza [33]. A eficiência dos módulos tende também a

decrescer devido a degradação mecânica principalmente causada pelas condições atmosféricas. A degradação dos encapsulantes poliméricos (e.g. EVA – acetato vinílico de etileno) com a radiação ultravioleta, ficando amarelados com o tempo, o que resulta numa perda de potência da ordem de 1% por ano [34, 35]. Infiltrações de água são outro problema sério, como mostra o caso da primeira instalação ligada à rede na Europa, na qual, após 16 anos de operação, 95% dos módulos apresentavam infiltrações [36].

Outros componentes dos sistemas, para além dos módulos, contribuem decisivamente para o balanço de custos da energia. Os sub-sistemas de condicionamento de potência (inversores) sendo muito solicitados electricamente são propensos a avarias. Em sistemas autónomos os acumuladores eléctricos convencionais (baterias) têm vida curta, 5-10 anos, pelo que têm que ser substituídos 2-3 vezes durante a vida do sistema. O custo acumulado de substituição das baterias e de manutenção durante 20-30 anos pode somar mais de 50% do custo total do sistema [37]. Tal como os inversores, as baterias exibem rendimentos de 80-90% (em condições nominais), constituindo as maiores perdas de um sistema fotovoltaico. Atendendo a que 2,6 biliões de pessoas (1995) vivem sem electricidade, os sistemas autónomos representam possivelmente o maior mercado da indústria fotovoltaica [38]. Na verdade, mesmo em alguns países industrializados, como os Estados Unidos, 72% dos sistemas são autónomos [39]. Isto significa que os sistemas de acumulação de energia eléctrica têm um papel preponderante na indústria e, ao que parece, não há expectativas de avanços tecnológicos significativos nesta área nos próximos anos.

Devido a periodicidade da potência e às perdas dos sistemas, a substituição de uma central convencional por uma fotovoltaica requer, dependendo da localização, 5-10 vezes a sua potência nominal em módulos [15]. Isto determina que, na actual situação, a energia eléctrica produzida pelos sistemas fotovoltaicos seja umas 5 vezes mais cara do que a gerada pelas vias convencionais. Assim, para grandes instalações fotovoltaicas com módulos de silício policristalino, o parâmetro *pay-back* energético varia entre 4 e 9 anos e para sistemas residenciais ligados à rede entre 3,5 e 8 anos (3 anos para módulos de filmes finos). Para sistemas residenciais autónomos é de 9,5 e 11 anos principalmente devido ao peso da baterias no orçamento [40, 41]! A título de comparação, para centrais termoeléctricas convencionais e nucleares, o mesmo parâmetro é inferior a 1 ano, essencialmente devido ao baixo custo inicial, que pode ser inferior a 0,2 US$/$W_p$ para grandes turbinas a gás, e elevado rendimento, frequentemente acima de 40% [28].

1.3 Custos e Incentivos dos Sistemas

Os módulos fotovoltaicos convencionais são realizados a partir de silício mono- e policristalino obtido por corte de bolachas de silício de lingotes cilíndricos ou prismáticos, conforme explicado na secção 1.5. Alternativamente podem utilizar substratos cristalizados directamente em forma de folha ou fita, como é o caso da técnica EFG descrita na secção 1.6.1, assim como das diversas variantes da técnica apresentada no presente trabalho. A vantagem desta alternativa é evidente da distribuição dos custos apresentada na tabela 1.1 que apresenta valores percentuais médios (obtidos de diversas fontes) para os custos, considerando um nível de produção em grande escala. No caso dos módulos realizados a partir de filmes finos a tecnologia, e consequentemente a distribuição de custos, é bastante diferente podendo, por exemplo, o custo dos materiais de base exceder 50% [42].

%	Material e Cristalização	Corte	Célula	Módulo
Convencional [4, 43]	30	20	20	30
EFG [44]	40	0	15	45

Tabela 1.1 Distribuição dos custos dos módulos fotovoltaicos construídos com diferentes tecnologias

Um estudo recente realizado por um dos maiores consultores de energia europeus – ETSU (*Energy Technology Support Unit*) em colaboração com uma equipa de consultores norte americanos, fez uma análise da estrutura de custos das tecnologias mais importantes no sector fotovoltaico e concluiu que no ano 2000, para instalações fabris com capacidade de 10 MW/ano, o custo directo de produção de módulos era de 2,43 US$/$W_p$ para silício monocristalino e 2,12 US$/$W_p$ para policristalino. O preço médio dos módulos de filmes finos (CdTe e CIS) para uma instalação da mesma dimensão seria 2,28 US$/$W_p$ [4]. O preço médio dos módulos situava-se nos 4 US$/$W_p$ [15, 45, 46].

No entanto, em última análise o mercado fotovoltaico não é o mercado das matérias primas, das células ou dos módulos, mas sim o mercado dos *sistemas* completos. Estes incluem muito outro equipamento para além dos módulos, como sub-sistemas de condicionamento de potência, acumuladores, infra-estruturas, etc., cujos custos relativamente ao total da instalação podem exceder 50% [47]. Uma distribuição percentual dos custos típica em pequenas instalações (< 4 kW) ligadas à rede e autónomas encontra-se na tabela 1.2.

O preço dos sistemas tem vindo a decrescer nos últimos anos, mas de forma muito variável, conforme as políticas de subsídios dos diversos países. A título indicativo podem referir-se valores estimados de 6-8 €/W_p para

pequenos sistemas (< 4 kW) ligados à rede [48, 49] e 10-12 €/W_p para sistemas autónomos [50].

%	**Rede** [48, 49]	**Autónomo** [51]
Módulos	62	60
Inversores	16	10
Acumuladores	0	15
Instalação e Serviços	22	15

Tabela 1.2 Distribuição dos custos dos sistemas fotovoltaicos em sistemas ligados à rede e autónomos.

Das tabelas 1.1 e 1.2 pode observar-se que a tecnologia de cristalização directa em forma de fitas tem uma vantagem de 20% no custo dos módulos. Uma redução adicional pode conseguir-se diminuindo a espessura das células (v. sec. 1.5), por exemplo uma redução para metade na espessura reflecte-se numa redução de 15-20% no custo do módulo, supondo o rendimento das células e os custos dos outros componentes constante. No entanto a incidência deste factor no custo de uma instalação é mínima, aproximadamente 12%. Seria necessário reduzir em 80% o custo dos módulos para que o preço dos sistemas pudesse descer para metade, o que é um objectivo muito ambicioso para os próximos anos.

Para aliviar a situação e estimular o mercado alguns países implementaram programas de subsídios de sistemas fotovoltaicos. Isto resultou num extraordinário incremento da indústria nos últimos 5 anos, particularmente no Japão e Alemanha que consumiram conjuntamente 1/3 a 1/2 do total da produção mundial do ano 2000. A procura dos programas subsidiados foi tão rápida que superou a oferta e impediu a esperada queda nos preços (resultando em alguns casos num acréscimo). A título de exemplo considerem-se os seguintes 3 casos que representam conjuntamente 76% da capacidade instalada acumulada dos países membros da IEA (*International Energy Agency*) [39]:

1. Alemanha – Subsidiava até 70% do custo da instalação (*1000 Roofs Program*: 1989-1995) e mais recentemente implementou programas de recuperação do investimento (*sell-back*) que pagam energia até 2 DM/kWh, ou seja praticamente ao custo total de produção, garantido por 20 anos. Isto significa que a energia injectada na rede é paga a um preço 5 a 6 vezes superior ao da energia retirada da rede (Alemanha e Suíça) [24, 25].

2. Japão – Subsidiava as instalações publicas e residenciais em 50% do custo (33% após 1996). Apesar disso uma sondagem realizada em 1998 pela NEF (*New Energy Foundation*) revelava que 70% dos

que adquiriram os sistemas mostraram-se insatisfeitos com a eficiência energética e económica dos mesmos [49].

3. Estados Unidos – O primeiro programa americano de subsídios (*Million Solar Roofs*) no Estado de Maryland propunha-se subsidiar em 42% os custos dos sistemas decrescendo progressivamente até 4,2%, no período entre 1998 e 2010 [52]. No entanto uma sondagem realizada em 1997 por uma companhia de electricidade de médio porte no estado de New Jersey mostra que os *sistemas* fotovoltaicos só se tornam interessantes, naquela região, se os preços descerem para 0,31-1,02 US$/$W_p$ no caso de clientes residenciais, e para 0,26-0,80 US$/$W_p$ no caso de clientes comerciais, com retorno do investimento em respectivamente 5 e 3 anos [53]. Isto está muito longe dos objectivos do Departamento de Energia dos Estados Unidos (DoE), expressos no mesmo ano, de 3 US$/$W_p$, e mesmo dos objectivos que realisticamente podem esperar-se da indústria fotovoltaica, como um todo, nos próximos 10 anos, como se mostra na secção seguinte [54].

Os subsídios necessários para forçar um crescimento auto-sustentado são muito maiores do que os que têm sido concedidos pela maior parte os países e a indústria tem-se mostrado reticente em relação à expansão devido justamente ao modelo de mercado subsídio-dependente. Na verdade alguns governos já anunciaram o fim dos mesmos, como o Japão (para 2003) [55]. Um estudo recente encomendado pela Greenpeace Netherlands confirma estas observações [56]. Nos países onde a energia eléctrica é barata e não estão implementadas políticas de fortes subsídios, o retorno do investimento dos sistemas excede largamente a vida dos mesmos, como mostra um estudo encomendado pela Greenpeace U.K. para sistemas fotovoltaicos ligados à rede no Reino Unido [48] ou outro estudo relativo à Austrália [57], apesar de no segundo caso, a insolação anual média ser superior a 5,5 kWh·m^{-2}.

1.4 Perspectivas e Possibilidades Futuras

A indústria fotovoltaica sempre foi muito optimista relativamente às taxas de crescimento e custos possíveis para os seus produtos. Tão cedo quanto 1978 já se esperavam preços dos módulos inferiores a 1 US$/$W_p$ [58]. Este era também o objectivo para o custo dos módulos estabelecido por um muito aclamado estudo realizado sob o programa APAS da Comissão Europeia destinado a avaliar as possibilidades tecnológicas e económicas de expansão da indústria fotovoltaica [59]. Este trabalho, apresentado 1997,

incluiu as mais importantes instituições académicas e industriais neste sector e mostrou que, para uma produção de 500 MW/ano, o custo de saída de fábrica dos módulos de silício policristalino de lingotes seria de 0,91 €/W_p e, se cristalizado directamente em forma de fita de 0,71 €/W_p. Tal como esperado a segunda tecnologia está melhor posicionada para um futuro próximo essencialmente devido à supressão da operação de corte dos lingotes [44]. A distribuição dos custos não se altera significativamente em relação à que é dada na tabela 1.1 excepto quanto ao processo de fabrico das células, que deverá assumir menor peso no custo do módulo. Sobre as possibilidades dos filmes finos (a-Si, $CuInSe_2$ e CdTe) os resultados do estudo são mais interessantes, uma vez que custos de 0,58-0,68 €/W_p (para modestos rendimentos das células de 8-12%) são possíveis com uma capacidade instalada de apenas 60 MW/ano [42].

O trabalho mais recente, e menos optimista, realizado pela supracitada ETSU [4], efectuou uma projecção para o ano 2010 considerando os diversos programas de desenvolvimento tecnológico a decorrer actualmente e supondo um crescimento da capacidade média por instalação para 100 MW/ano. Concluiu que reduções de custo para 1,45 US$/$W_p$ em silício monocristalino e para 1,15 US$/$W_p$ para policristalino são expectáveis, principalmente devido à economia de escala e ao aumento do rendimento das células. Para a tecnologia de filmes seriam possíveis, nas mesmas condições, reduções para uma valor médio próximo de 1 US$/$W_p$ (0.75 US$/$W_p$ segundo [45]), devido aos mesmos factores e ainda ao aumento da taxa de aproveitamento do módulos. Isto está, no essencial, de acordo com vários outros estudos publicados [45, 60].

Os preços de venda de módulos de silício cristalino são 40-66% acima dos preços de custo na venda a retalho e 30-50% na venda por grosso [45, 48, 61], pelo que são esperados para 2010 valores da ordem de 2 US$/$W_p$ [62, 63]. O que significa que, a manter-se a distribuição de custos da tabela 1.2, os sistemas ligados à rede deverão vender-se a cerca de 3,3 US$/$W_p$.

Uma possibilidade tecnológica alternativa, e muito menos considerada, para redução dos custos é a utilização de concentradores solares. Estes são especialmente aptos para o aproveitamento combinado fotovoltaico / térmico devido à necessidade, em muitos casos, de arrefecimento forçado das células. O rendimento global de tal sistema seria muito superior ao de qualquer dos sub-sistemas de *per se*. Esta abordagem beneficia do aumento do rendimento e da potência das células com a densidade de radiação, atingindo um máximo para concentrações de aproximadamente 100 sois. Um sistema com rendimento de 26,8% já foi demostrado, com a concentração a realizar-se por um sistema primário refractivo (lente de Fresnel) mais um secundário reflectivo (*CPC – Compound Parabolic Concentrator*) [5, 64, 65]. Estes sistemas estão normalmente associados a células com alto rendimento

de multijunção e, menos frequentemente, a dispositivos de divisão espectral (com filtros / espelhos dicróicos).

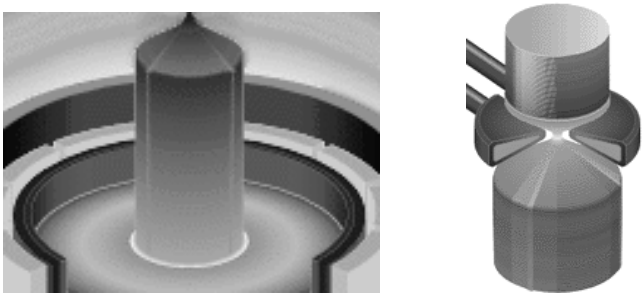
O projecto espanhol Euclides [66] mostra, juntamente com outros do género, que são possíveis reduções do custo para valores de 1,46-1,64 €/W_p, no sistema completo (incluindo controlos e motores), em instalações com um volume de produção de apenas 10 MW/ano [67, 68, 69]. Reduções para 1 €/W_p são possíveis em instalações com capacidade de 30 MW/ano [70] e para 0,5 €/W_p para capacidades de produção de 100 MW/ano [45]. Sistemas concentradores em instalações de potência superior a 100 kW têm custos da ordem de 1,59-3,7 US$/$W_p$ comparados com 3,05-7,89 US$/$W_p$ para sistemas convencionais de silício e 2,16-6,69 US$/$W_p$ de filmes finos. Em instalações de potência inferior os valores correspondentes são de 2,35-5,46 US$/$W_p$ para sistemas concentradores comparados com 3,4-8,63 US$/$W_p$ para sistemas convencionais de silício e 2,66-7,93 US$/$W_p$ de filmes finos [71].

Com um crescimento médio anual de 15% (que é aproximadamente a taxa média dos últimos 20 anos), a manutenção das políticas de subsídios dos governos a um nível da ordem de 30%, e a redução dos preços para valores próximos de 1,5 US$/$W_p$, seria possível em 2010 uma produção de 1 GW_p/ano, dividido de forma aproximadamente igual entre silício policristalino e filmes finos. Ainda assim considera-se que um número significativo de consumidores deverá optar pela energia fotovoltaica apesar dos custos superiores aos das energias convencionais, de origem fóssil e nuclear. Um mercado de 50 GW_p/ano pode atingir-se nos próximos 50 anos. Por essa altura a produção mundial acumulada de energia fotovoltaica deverá assegurar 1% das necessidades energéticas mundiais! Esta é a previsão de um dos maiores produtores mundiais – a Siemens Solar [45, 72].

1.5 Técnicas Convencionais de Cristalização e Corte do Silício

A indústria fotovoltaica tem vivido das sobras da indústria electrónica consumindo cerca de 10% do silício hiperpuro produzido para aquela [44]. Isto significa que todo o material presente nos módulos é originário de silício de qualidade electrónica e já sofreu pelo menos duas cristalizações o que o encarece significativamente, tanto pela qualidade inicial excessiva como pela factura energética. Os monocristais de silício utilizados na indústria electrónica obtém-se quase exclusivamente pela técnica de Czochralski (CZ), com uma pequena contribuição (10-15%) da técnica de Zona Flutuante (FZ: *Float-Zone*), para aplicações de maior exigência como dispositivos de potência [43]. Estas técnicas, embora ainda extensivamente utilizadas na

indústria fotovoltaica, estão a ser substituídas por diversas variantes do método de Bridgman, de solidificação direccionada em cadinho. Esta alternativa produz materiais policristalinos, com grão de dimensão característica da ordem do centímetro, cristalizados em lingotes com forma mais próxima da de utilização final (secção rectangular), o que é economicamente mais interessante.



(a) (b)

Figura 1.2 Técnicas convencionais de produção de silício monocristalino: (a) Método de Czochralski (CZ) e (b) Método de Zona Flutuante (FZ) [73].

Os cristais obtidos por quaisquer das referidas técnicas são então cortados para obtenção de bolachas de silício, com a espessura desejada, para a realização dos dispositivos. A tecnologia de corte mais utilizada actualmente é a serra de múltiplos fios (*Multiple-Wire-Saw*), visto que a tecnologia de serras de diâmetro interno (*Internal-Diameter-Saw*) tornou-se obsoleta. Para fazer-se uma ideia do desperdício de material inerente a este processo, considere-se a título de exemplo o caso de uma bolacha de espessura t e uma largura do corte f. A fracção mínima de material desperdiçado por corte é f/(f+t) e, de acordo com a referência [74] a largura de corte é f = D + 5,5d, com D o diâmetro do fio (120-160 μm), d o diâmetro médio das partículas de abrasivo em suspensão no fluido de corte (5-15 μm). Um diâmetro de fio comum é 160 μm visto que diâmetros inferiores resultam num desgaste muito rápido e rupturas durante o corte com consequentes perdas de material [75]. Assim, com um abrasivo de 10 μm a perda é da ordem de 215 μm, ou seja é superior a 50% para bolachas de 200 μm e ainda maior para bolachas mais finas! Este valor já inclui as perdas devidas à remoção da camada defeituosa de ambas as superfícies de corte (~3/2d) e respectivo polimento (químico e mecânico) [76].

Todavia, para aplicação fotovoltaica, as perdas no corte não se limitam ao material entre bolachas, devem contabilizar-se também as superfícies dos lingotes e as extremidades nos cristais cilíndricos (conforme a técnica de cristalização utilizada), assim como as perdas inerentes à redução de

geometrias cilíndricas a prismáticas (*pseudo-quadradas*) para preenchimento dos módulos solares. Dependendo das dimensões dos cristais iniciais estas perdas são de 15-25% (embora algum deste material seja reciclado) [77, 78, 79, 80]. Assim, mesmo para bolachas de 350 μm, as perdas totais podem atingir perto de 50%. Devem ainda acrescentar-se as perdas por fractura de bolachas no processo de fabrico das células que, para espessuras típicas de 300-350 μm, são da ordem de 10-15% e superiores para espessuras inferiores [4, 44, 75]. A operação de corte constitui também uma séria limitação à taxa de produção e uma das razões pelas quais o silício policristalino de lingotes é apenas uns 30% mais barato do que o monocristalino [81, 82, 83].

Figura 1.3 Lingotes cilíndricos de silício de qualidade electrónica e bolachas polidas cortadas do mesmo material [73].

A tendência actual de realização de células fotovoltaicas cada vez mais finas, é justificável pela economia que daí advém, tanto pelo menor uso de material, como pela possibilidade de utilização de material de inferior qualidade. Além disso as células finas apresentam potencial para rendimentos superiores, o que também contribui para a redução do consumo de material para a mesma potência produzida (v. secs. 8.1, 8.2). O custo da bolacha de silício decresce linearmente com a espessura cerca de 35% entre 400 μm e 100 μm [80, 84]. A espessura mínima de bolachas utilizáveis parece, no entanto, estar limitada pelas taxas de aproveitamento em ambiente industrial. Com a presente tecnologia a espessura óptima, isto é, com menor custo por unidade de área, para uma taxa de aproveitamento aceitável, é aproximadamente 200 μm, constituindo este um objectivo a médio prazo para a indústria fotovoltaica e 100 μm a longo prazo [75, 85, 86].

1.6 Técnicas de Cristalização do Silício sob a Forma de Fita

A redução de custos dos materiais para a indústria fotovoltaica por via da obtenção de substratos de silício cristalino directamente sob a forma de fitas ou folhas finas, tem sido pouco explorada, sendo que no ano 2000 apenas 6,1% (~15,3 MW) do total das células produzidas foram realizadas sobre fitas de silício [1]. Esta abordagem tem o mérito de produzir um material de alta qualidade com uma forma muito próxima da de utilização final. Esta possibilidade gerou grande entusiasmo entre os investigadores nas últimas décadas, tendo-se inventado mais técnicas de crescimento de cristais neste período do que em meio século de indústria electrónica!

Poucos dos referidos processos já atingiram maturidade tecnológica, sendo que uma grande parte deles encontra-se numa fase incipiente do seu desenvolvimento, como é o caso da presente técnica. Uma revisão comparativa das diversas técnicas pode encontrar-se no trabalho de Ciszec [83], cuja contribuição pessoal para elas é atestada por várias patentes neste domínio. Aqui apenas serão referidas brevemente 3 destas técnicas, que servem de referência para o presente trabalho, desenvolvidas pelos principais produtores neste sector, que são (por esta ordem) as companhias ASE Americas, Evergreen Solar e Ebara Solar.

1.6.1 *Edge-defined Film-fed Growth* (EFG)

Trata-se de uma técnica de crescimento de fitas e tubos poligonais ou cilíndricos através de moldes capilares. Foi aplicada pela primeira vez ao crescimento de cristais de silício por Ciszek em 1972, encontrando-se em desenvolvimento desde então e em produção desde 1995, pela companhia ASE Americas Inc., que tem actualmente uma capacidade instalada anual de 15 MW [1, 83, 110]. Foi a primeira técnica especificamente direccionada para a produção de substractos de silício para aplicação fotovoltaica terrestre, ou seja, de grande escala e baixo custo. É uma história de sucesso e um paradigma na indústria.

Nos 30 anos de evolução, a técnica passou por 5 linhas de produção piloto, a saber, 3 de fitas com diversas larguras (25, 50 e 100 mm), e duas de geometria fechada tubular (nonágonos com 50 mm de lado e octógonos com 100 mm) [88]. As espessuras nas diversas implementações variam entre 100 e 400 μm (280 μm é o valor médio nominal em produção), estando limitadas por problemas de uniformidade na espessura e deformação estrutural devidos a tensões internas nos materiais produzidos. Os tubos têm 5,3-6 m de comprimento e crescem a velocidades de 10-20 $mm \cdot min^{-1}$ a partir de um cadinho de grafite com menos de 800 g de silício liquido.

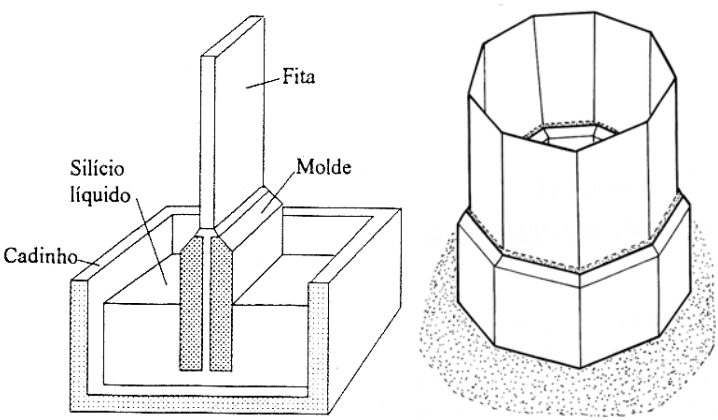


Figura 1.4 Técnica EFG de crescimento de fitas e tubos poligonais [5, 87].

A alimentação continua deste já permitiu a obtenção de mais de 350 m^2 de folhas de silício (300 kg) de um único cadinho [89]. Actualmente este tem uma duração superior a 50 tubos (150-200 kg de Si). O corte é feito por um laser de Nd:YAG sem interrupção do crescimento e as taxas de aproveitamento na produção das células é superior a 90% [86]. Os tubos são pressurizados com árgon e as correntes de convecção internas contribuem para o perfil de temperatura durante o crescimento dos mesmos. Alguns detalhes relativos ao crescimento dos tubos, alimentação do cadinho, e sistema de controle da atmosfera, para os primeiros sistemas em geometria fechada (nonágonos) podem encontrar-se na referência [90].

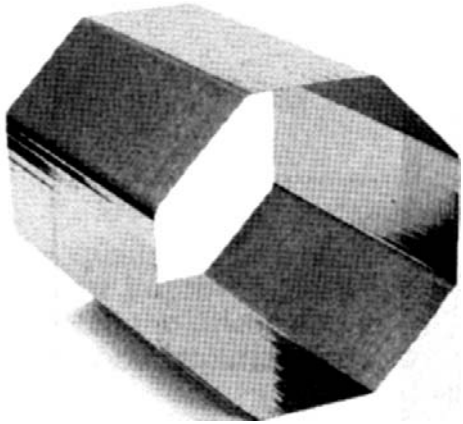
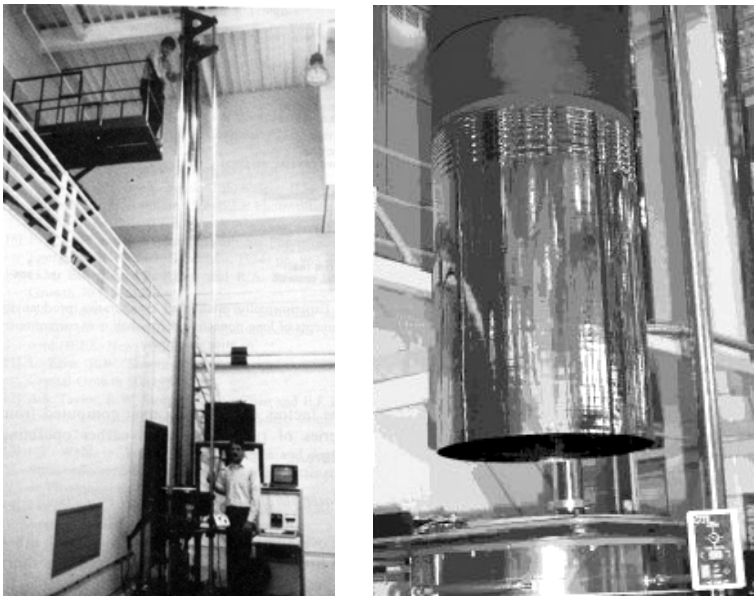


Figura 1.5 Tubo octogonal com 100 mm de lado, em produção pela técnica EFG.

O processo apresenta vários problemas que, no decorrer dos anos, têm vindo a ser resolvidos com sucesso. A pequena altura do menisco aumenta a interacção entre a fita e o molde e propicia pontes sólidas com este devidas a pequenas perturbações na distribuição local de temperatura ou na taxa de extracção. O fluxo capilar através do molde dificulta a segregação de impurezas para o cadinho originando, nas versões mais antigas do processo, um coeficiente de distribuição efectivo próximo da unidade, o problema está actualmente mais aliviado mas a possibilidade de incorporação de precipitados de SiC permanece [89]. Para compensar parcialmente os efeitos do carbono é introduzido oxigénio, por via gasosa, na atmosfera do forno, o que é essencial para atingir rendimentos das células elevados (v. sec. 6.3.2). A concentração de oxigénio no produto final é, não obstante, sempre muito inferior à do carbono. As folhas apresentam um grão típico das técnicas de crescimento de fitas, ou seja, muito alongado na direcção de crescimento e com uma dimensão lateral inferior a 1 cm, as fronteiras de grão são perpendiculares ao plano da folha.



(a) (b)

Figura 1.6 Instalações de crescimento de: (a) Tubos poligonais (nonágonos de 6 m de comprimento) [90] e (b) Tubos cilíndricos (diâmetro de 0,5 m) pela técnica EFG [86].

A técnica parece estar a evoluir para uma geometria cilíndrica (v. foto. 1.6b), tendo sido recentemente demonstrado um tubo com 0,5 m de diâmetro (que aumentará em breve para 1 m), 1,2 m de comprimento e 100 μm de espessura de parede, crescido a 25 mm·min^{-1} o que, atendendo à fragilidade do silício à temperatura ambiente, é um feito notável. A redução das tensões internas devido à simetria cilíndrica permite reduzir a espessura e aumentar a velocidade de crescimento de um factor superior a 2 sem efeitos adversos nas folhas, pelo que a taxa de produção triplica [91].

1.6.2 *String-Ribbon* (S-R)

Trata-se de uma técnica de crescimento de fitas a partir de um cadinho pouco profundo de grafite, entre dois filamentos que estabilizam os bordos e ficam incorporadas no material. O crescimento inicia-se numa semente colocada entre os filamentos no início do processo. A técnica, anteriormente designada por ESP (*Edge Stabilized Ribbon*), foi inventada por Ciszek e encontra-se em desenvolvimento desde 1980 estando actualmente em produção pela companhia Evergreen Solar Inc., com uma capacidade instalada de 9 MW/ano [1].

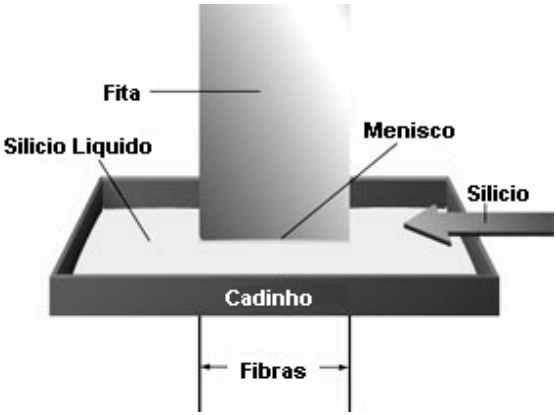


Figura 1.7 Técnica String-Ribbon de crescimento de fitas de silício.

As fitas em produção têm 56 e 80 mm de largura e uma espessura de 300 μm, estando planeado passar a 100 mm de largura e 100 μm de espessura (80 μm já foram demostrados [83]). As velocidades de crescimento típicas são de 25 mm·min^{-1}, embora velocidades sustentadas de 30 mm·min^{-1} com filamentos de grafite e 40 mm·min^{-1} (transientes até 90 mm·min^{-1}) com filamentos de quartzo já tenham sido demostradas [92]. O crescimento ininterrupto de fitas com mais de 100 m de comprimento (com

corte durante o crescimento) e mais de 300 m com reinicios sucessivos, já foi conseguido a partir de um único cadinho [43]. A taxa de aproveitamento no processamento das células é da ordem de 90%.

O menisco elevado (~7 mm) característico desta técnica, diminui a susceptibilidade a perturbações térmicas e mecânicas nas fitas, pelo que excursões de temperatura da ordem de ±5-10ºC podem ser toleradas [93, 94]. As fitas apresentam boa qualidade de grão mas a presença dos filamentos laterais origina a nucelação de novos grãos nos bordos. Os filamentos de carbono, em particular, geram maior densidade de grãos nos bordos do que filamentos de quartzo mas têm melhor compatibilidade de expansão térmica com o silício, no entanto, sendo electricamente condutores, põem problemas de isolamento no bordo das células. O melhor método de resolução deste problema consiste no corte dos mesmos, para remoção das fibras e, adicionalmente, do grão de pequeno tamanho nessas áreas [95].

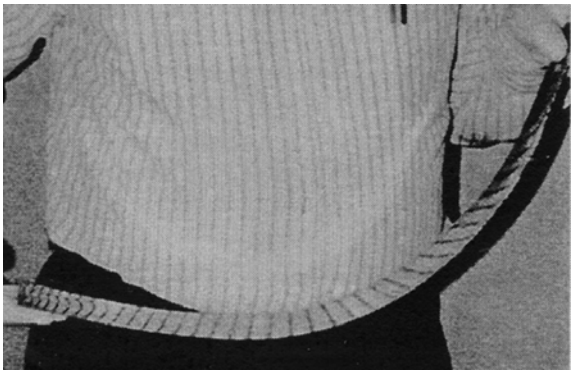


Figura 1.8 Fita String-Ribbon de 100 μm mostra flexibilidade e excelente planaridade, como se infere do reflexo das riscas da camisa [94].

Numa apreciação geral é o mais robusto dos métodos de produção de fitas aqui apresentados, podendo mesmo utilizar silício metalúrgico e efectuar crescimento na presença de sobrearrefecimento constitucional (apesar do aparecimento de estrias na superfície das fitas) [83].

1.6.3 *Dendritic Web* (D-Web)

Trata-se de uma técnica de crescimento de fitas a partir de um cadinho pouco profundo, entre duas dendrites que estabilizam os bordos (v. fig. 1.9), ficando incorporadas no material. O crescimento inicia-se numa semente colocada entre as dendrites no início do processo. Esta é uma das técnicas mais antigas de crescimento de fitas, inventada em 1963 e actualmente em

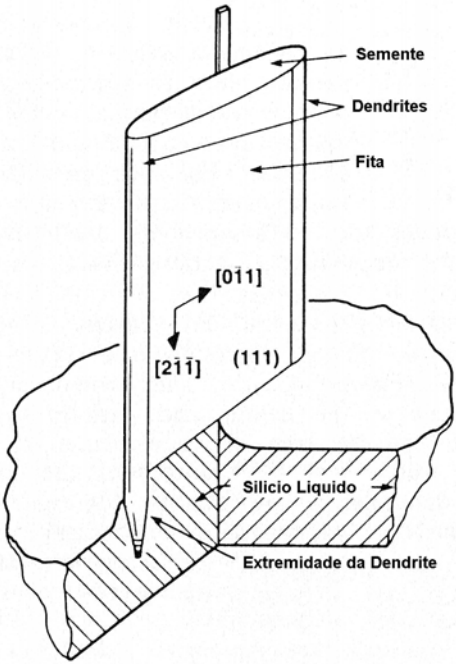


Figura 1.9 Técnica D-Web de crescimento de fitas de silício (adaptado de [97]).

exploração pela companhia Ebara Solar Inc. com uma capacidade instalada de 1 MW/ano [1].

A técnica oferece as fitas de melhor qualidade da indústria, sendo monocristalinas com apenas alguns planos de macla ao centro, perpendiculares à superfície. Espessuras de 100 e 200 μm encontram-se em produção na largura de 70 mm e fitas até 100 m de comprimento já foram crescidas, com alimentação continua do cadinho [43, 96]. A velocidade de crescimento pode atingir 70 mm·min^{-1} embora normalmente seja da mesma ordem das outras técnicas e pelas mesmas razões – tensões internas nas fitas [83].

O processo é, todavia, dominado por problemas de controle de temperatura, devido às condições de crescimento metastáveis. A temperatura do fundido deve manter-se entre estreitos limites (variações toleráveis são da ordem de décimos de grau), com um sobrearrefecimento de alguns graus junto à fita e de sobreaquecimento junto ao ponto de alimentação de matéria-prima (existe uma barreira entre as duas regiões). Um sobrearrefecimento excessivo origina ramificação das dendrites e degradação da qualidade da fita. Um sobrearrefecimento insuficiente resulta na fusão das dendrites e interrompimento do crescimento. Por outro lado é

essencial que a distribuição de temperatura transversal seja tão uniforme quanto possível na largura e simétrica em relação ao centro da fita de forma a que ambas as dendrites estejam à temperatura óptima e possam propagar-se perpendicularmente à superfície do fundido sem se desviarem, pelo que a obtenção de uma fita com largura e espessura uniformes é um importante desafio!

A distribuição de temperatura desejada no sistema é assegurada por elementos aquecidos por indutores externos, cuja posição é controlada por motores passo-a-passo. A aplicação de campos magnéticos para amortecimento das correntes da convecção é um método de estabilização do fundido que permite adicionalmente maiores taxas de crescimento. No entanto isto consegue-se à custa de maior consumo energético, 20 kW dissipados só no electroíman [98, 99]. Também a profundidade do fundido deve ser mantida próxima de 8 mm (atendendo a que as dendrites que penetram no fundido cerca de 5 mm) por períodos próximos de 100 h pelo que a solução encontrada foi um controle por laser (reflexão na superfície), conseguindo assim oscilações inferiores 0,1 mm [100].

Todas estas dificuldades retardaram consideravelmente o desenvolvimento desta técnica e põem mesmo em causa a sua competitividade relativamente a outras suas congéneres.

1.7 Técnicas de Recristalização do Silício

Todas as técnicas referidas anteriormente (excepto a FZ) usam cadinhos como recipientes para o fundido. Esta situação origina a contaminação do silício por dissolução do material do cadinho e a consequente degradação de qualidade do produto final. Os cadinhos de pequeno volume e de alimentação contínua dos processos de produção de fitas têm sido muito usados como forma de redução dos custos de substituição. Esta prática, todavia, origina a acumulação de impurezas por segregação para o cadinho, o que tem como consequência um coeficiente de distribuição efectivo superior ao de equilíbrio (próximo da unidade). Por outro lado, sendo consumíveis dispendiosos (elevada pureza) que requerem substituição periódica, os cadinhos representam um acréscimo de custo importante para os materiais produzidos.

Um outro problema sério, devido à limitação que impõe à qualidade e sobretudo à taxa de produção, é a existência de tensões internas nas fitas crescidas a velocidades comercialmente interessantes. Esta é uma característica comum a todas as técnicas do mesmo género das referidas anteriormente, ou seja, aquelas em que a interface de solidificação é perpendicular à direcção de crescimento (vertical). As tensões internas representam uma limitação fundamental à taxa de extracção de fita,

geralmente mais restritiva do que os processos de transferência de calor, embora os problemas estejam naturalmente acoplados (v. secs. 4.3, 5.1). Velocidades de cristalização elevadas produzem uma densidade de deslocações e deformação estrutural inaceitáveis nas fitas. Nos métodos de crescimento em que a interface de solidificação é quase paralela à direcção de crescimento (horizontal), que ocorre normalmente sobre um substracto (e.g. RGS – *Ribbon Growth on Substrate*, Bayer), o problema das tensões parece bastante mais aliviado. É que neste caso a velocidade está desacoplada do gradiente de temperatura na direcção de crescimento que pode, em princípio, ser ajustado de forma a reduzir as tensões internas a valores negligíveis [101]. Persiste, todavia, o problema de contaminação da fita pelo material do substrato. Contudo, devido à robustez e à possibilidade de extraordinárias velocidades de crescimento (6 $m \cdot min^{-1}$ para RGS [102]), estas técnicas, ainda em fase de desenvolvimento, parecem ter um futuro assegurado.

Uma classe de técnicas diferentes destas, na qual se incluem a técnica FZ (v. fig. 1.2b) e as diversas variantes da técnica apresentada neste trabalho, consistem estritamente em métodos de recristalização por zona fundida, ZMR (*Zone Melting Recrystallization*). Nestas o crescimento cristalino realiza-se por varrimento de uma zona fundida sobre o material sólido, pelo que o produto final tem forma idêntica ao inicial. Em qualquer instante existe apenas uma pequena massa de material fundido, no caso presente aproximadamente 50 mg para uma fita com 30 mm de largura. A técnica FZ, em particular, é conhecida por produzir os mais puros e cristalograficamente perfeitos monocristais que se conhecem (praticamente sem deslocações).

A recristalização pode realizar-se sobre um substrato, como no caso de estruturas SOI, em suspensão (sustentada apenas pela tensão superficial do fundido), por levitação magnética ou por uma combinação destes efeitos. Neste caso a ausência de cadinho, não só reduz os custos como evita a exposição do silício fundido ao contacto com matéria estranha (excepto a atmosfera do forno, caso exista) eliminando as fontes de contaminação do cristal. A desvantagem destas técnicas, que é uma limitação comum a todos os processos de recristalização (incluindo o FZ), é a dependência de outras a montante capazes de produzir a matéria-prima com a forma adequada. A segunda recristalização permite alterar a forma do material de base (no caso FZ variar o diâmetro do cristal cilíndrico, no presente caso a espessura da fita) e aumentar a sua qualidade, por efeito de segregação de impurezas para uma extremidade do cristal (que pode posteriormente ser removida), característica que é comum a todas as técnicas de solidificação direccionada. A qualidade é também incrementada pelo aumento da perfeição cristalográfica, em particular do tamanho do grão.

Constrangimentos de natureza económica, no entanto, são impeditivos da utilização em grande escala na indústria fotovoltaica (ou mesmo na electrónica), de materiais de qualidade tão elevada como os produzidos pela técnica FZ. A presente técnica, destinando-se à produção de silício de qualidade solar tem objectivos complexos e necessita de soluções de compromisso para a obtenção de um material susceptível de minimizar o parâmetro custo por unidade de potência das células nele realizadas ($/$W_p$). Assim, tendo em conta as alternativas no mercado, o seu futuro depende criticamente da capacidade de demostrar uma melhoria significativa da qualidade do material de base, justificando dessa forma o custo do processo. A realização deste objectivo, no actual estado de conhecimentos, depende da utilização de materiais de base de baixa qualidade e forma adequada (i.e. fitas), que são difíceis de encontrar. Um destes materiais é o UMS (*Upgraded Metallurgical-Grade Silicon*), ou o pó (grânulos) de silício consolidado. Alternativamente também podem utilizar-se materiais de pequeno tamanho de grão como o silício de deposição por maçarico de plasma ou por CVD rápido. Algumas destas possibilidades foram tentadas no âmbito do presente trabalho. A recristalização de substratos de qualidade superior, não oferece vantagens, podendo mesmo reduzir qualidade do mesmos, conforme verificado experimentalmente com silício policristalino comum de qualidade solar. A possibilidade de redução da espessura das fitas é, à partida, atractiva mas poderá não constituir razão suficiente para a sua realização se o processo for acompanhado de uma diminuição da qualidade do material. Em última análise a situação desejável seria a de crescer fitas finas e de boa qualidade a partir de matérias-primas comerciais (silício em forma granular), através de um método de alimentação da zona fundida. Também esta hipótese foi tentada e é descrita em pormenor no relatório [103].

As técnicas de ZMR fazem uso de várias possibilidades de aquecimento dos substratos como por exemplo: lasers, feixes de electrões, filamentos aquecidos (grafite) e lâmpadas de halogéneo ou arco conjugadas com espelhos de focagem. Particularmente eficiente, do ponto de vista energético, é o feixe de electrões (pontual [104] ou linear [105]) devido à excelente focagem que oferece e à versatilidade na definição da distribuição de temperatura, por varrimento do feixe sobre a placa, em padrões predefinidos (controle por software). Este é o caso da técnica conhecida como EPR (*Electron Powder Ribbon*) que, com uma potência de apenas 100 a 300 W consegue velocidades de recristalização até 83 $mm \cdot min^{-1}$ [106]. A necessidade de trabalho em vácuo o e custo do equipamento constituem desvantagens relativas desta técnica.

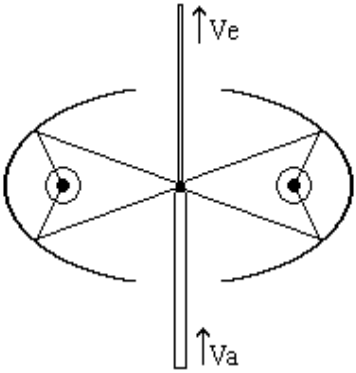


Figura 1.10 Recristalização por zona fundida (ZMR) por concentração óptica, acompanhada de redução de espessura da fita (processo STTRECH – v. secs. 3.4-3.6) [87].

Outra técnicas em desenvolvimento (embora não estritamente de ZMR) para purificação de silício metalúrgico por feixe de electrões mostram consumos energéticos de 10-20 $kWh \cdot kg^{-1}$ (dependendo da concentração de impurezas do material de partida) [107, 108]. Esta técnica pode ser usada de *per se* ou em conjunto (fusão em dois estágios) com um maçarico de plasma excitado por radiofrequência para produzir materiais ultrapuros (conteúdo de impurezas inferior a 1 ppm) com um excelente consumo energético de 10 $kWh \cdot kg^{-1}$ (para massas superiores a 100 kg) [109]. Estes valores devem ser comparados com os apresentados na secção 3.8 a respeito da presente e outras técnicas.

1.8 Referências

[1] T.M. Bruton, *General trends about photovoltaics based on crystalline silicon*, E-MRS 2001 Spring Meeting Symposium, Paper Ref. E1.1.

[2] R. Einhaus et al., *Multicrystalline silicon for mass production*, Sixteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, James & James (Science Publishers), UK, 2000, p. 1226.

[3] L.F. Nijs et al., *Crystalline silicon solar cell technology for today and tomorow*, Sixteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, James & James (Science Publishers), UK, 2000, p. 1064.

[4] L. Frantzis et al., *Opportunities for cost reductions in photovoltaic modules*, Sixteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference

and Exhibition, James & James (Science Publishers), UK, 2000, p. 2069.

[5] M.A. Green, *High efficiency silicon solar cells*, Trans Tech Publications, Switzerland, 1987.

[6] P. Baruch, *Thermodynamic limits to solar cell efficiencies for various illumination conditions*, Eleventh E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Harwood Academic Publishers, Switzerland, 1993, p. 283.

[7] M. Green, *Limiting efficiency of bulk and thin-film silicon solar cells in the presence of surface recombination*, Prog. Photovolt: Res. Appl. **7**, (1999) 327.

[8] J. Zhao, A. Wang, M. Green, *24.5% Efficiency silicon PERT cells on MCZ substrates and 24.7% efficiency PERL cells on FZ substrates*, Prog. Photovolt: Res. Appl. **7** (1999) 471.

[9] J. Zhao et al., *19.8% efficient multicrystalline silicon solar cells with 'honeycomb' textured front surface*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 1681.

[10] C. Hebling et al., *Variations of the back surface field in silicon thin-film solar cells with interdigitated front grid*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 1786.

[11] K. Bücher e S. Kunzelmann, *The Fraunhofer ISE PV charts: Assessement of PV device performance*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 2329.

[12] Yamamoto et al., Technical Digest of the 11th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 1990, p. 225, citado por A.G. Aberle, Prog. Photovolt: Res. Appl. **8**, (2000) 473.

[13] J. Zhao et al., *21.5% efficient 47-μm thin-layer silicon cell*, Thirteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1995, p. 1566.

[14] M. Green et al., *Enhanced light-trapping in 21.5% efficient thin silicon solar cells*, Thirteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1995, p. 13.

[15] A. Shah et al., *Photovoltaic technology: The case for thin-film solar cells*, Science **285**, (1999) 692.

[16] S. Guha, J. Yang e A. Banerjee, *Amorphous silicon alloy photovoltaic research – Present and Future*, Prog. Photovolt: Res. Appl. **8**, (2000) 141.

[17] S. Guha, *Amorphous silicon alloy solar cells and modules opportunities and challenges*, The conference record of the 25th IEEE Photovoltaic Conference Specialists, 1996, p. 1017.

[18] M. Schmela, *On the threshold of 200 MW, The 1999 worldwide market survey of cell production*, Photon International 3/2000.

[19] A. Slaoui et al., *Crystalline thin films: A promising approach for photovoltaics?*, J. Mater. Res., **13**, 10, (1998) 2763.

[20] A. Luque, *The requirements of high efficiency solar cells*, Physical Limitations to Photovoltaic Energy Conversion, Edited by A. Luque & G. Araújo, Adam Hilger – IOP Publishing Ltd., UK, 1990, p. 1.

[21] S. Fujikake et al., *Film-substrate a-Si solar cells and their novel process technologies*, The conference record of the 25th IEEE Photovoltaic Conference Specialists, 1996, p. 1045.

[22] T. Yoshida et al., *Roofing material integrated flexible a-Si PV modules*, The conference record of the 25th IEEE Photovoltaic Conference Specialists, 1996, p. 1433.

[23] B.M. Basol et al., *Flexible and light weight copper indium diselenide solar cells*, The conference record of the 25th IEEE Photovoltaic Conference Specialists, 1996, p. 157.

[24] S. Nowak et al., *Buy-back rates for grid connected photovoltaic power systems – situation and analysis in IEA member countries*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 3365.

[25] K. Heidler, *Direct funding of grid-connected photovoltaic applications in Germany – An overview*, The conference record of the 25th IEEE Photovoltaic Conference Specialists, 1996, p. 1389.

[26] D. Bonnet e U. Luke, *Organic solar cells – an experimental study*, Thirteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1995, p. 1685.

[27] K. Petritsch et al., *Towards inexpensive solar cells*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 2411.

[28] M.R. Starr e W. Palz, *Photovoltaic Power for Europe*, D. Reidel Publishing Company, Holland, 1983.

[29] H. Schade et al., *Application-related features of a-Si based PV technology*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 2054.

[30] K. Bücher, *True module rating: Analysis of module power loss mechanisms*, Thirteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1995, p. 2097.

[31] R.J. Van Overstraeten e R.P. Mertens, *Physics, Technology and Use of Photovoltaics*, Adam Hilger Ltd, UK, 1986.

[32] S. Lanzerstorfer et al., *Losses by reflection of crystalline PV modules*, Thirteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1995, p. 2294.

[33] M.A.M. Shaltout et al., *Experimental study for solar hydrogen production by photovoltaic near Cairo, Egipt*, Thirteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1995, p. 1120.

[34] J.I. Hanoka, *A new encapsulant material for photovoltaic modules*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 1974.

[35] F.J. Pern e A.W. Czanderna, *Characterization of ethylene vinyl acetate (EVA) encapsulant: Effects of thermal processing and weathering degradation on its discoloration*, Solar Energy materials and solar cells **25**, 3, (1992).

[36] M. Camani et al., *How long will my PV plant last?*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 2058.

[37] K. Preiser et al., *Quality issues for solar home systems*, Thirteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1995, p. 510.

[38] M. Stöhr et al., *Power for the world: a progress report*, Thirteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1995, p. 1183.

[39] Michael Schmela, *Japan leads the Pack*, Photon International, 12/2000.

[40] E.A. Alsema et al., *Energy pay-back time of photovoltaic energy systems: present status and prospects*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 2125.

[41] E. Alsema, *Energy pay-back time and CO_2 emissions of PV systems*, Prog. Photovolt. Res. Appl. **8**, (2000) 17.

[42] J.M. Woodcock et al., *A sudy of the upscaling of thin film solar cell manufacture towards 500MW_p per annum*, Fourteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1997, p. 857.

[43] NREL Silicon Materials Research, 01/12/99, . URL: http://www.nrel.gov/silicon/index.html.

[44] T.M. Bruton et al., *A study of the manufacture at 500 MWp p.a. of crystalline silicon photovoltaic modules*, Fourteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, UK, 1997, p. 11.

[45] P. Maycock, *Photovoltaic Technology – performance, manufacturing, cost and markets*, Renewable Energy World, Vol. 2 , (1999) nº 4.

[46] I. Weiss et al., *The german PV market – An assessement and analysis of the geman PV power systems market*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 3437.

[47] S. Nowak et al., *R&D in photovoltaic power systems: status and strategies in IEA countries*, Fourteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1997, p. 881.

[48] D.K. Munro, J.R. Bates e M. Rand, *Solar electric home systems in the UK*, Fourteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1997, p. 474.

[49] K. Konno, *The progress of PVPS development in Japan*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998.

[50] J.R. Bates et al., *Photovoltaic power systems in selected IEA member countries*, Fourteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1997, p. 865.

[51] C. Protogeropoulos, M. Soursos, Fourteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1997, p. 1671.

[52] C. Cook, *The Maryland Solar Roofs Program: State and industry partnership for PV residencial commercial viability using the state procurement process,* Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 3425.

[53] P.M. Jansson e R. A. Michelfelder, *Market-driven photovoltaic system economics for grid connected residencial and commercial customers*, Fourteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1997, p. 422.

[54] J.E. Rannels e R.J. King, *The U.S. Department of Energy photovoltaic program*, Fourteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1997, p. 441.

[55] Michael Schmela, *Module prices must go down*, Photon International, 3/2001.

[56] KPMG Bureau voor Economische Argumentatie, Steins Bisschop Meijburg & Co., *Solar Energy: from perennial promise to competitive alternative*, Proj. Nº 2562.

[57] M. Calais et al., *Feasibility study of residencial photovoltaic systems for Perth in western Australia*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 2671.

[58] H.-W. Schock e F. Pfisterer, *Thin film solar cells. Past, present … and future*, Renewable Energy World, Vol. 4, (2001) nº 2.

[59] Multi-megawatt Upscaling of Silicon and Thin Film Solar Cell and Module Manufacturing ("MUSICFM"), APAS contrato RENA-CT94-0008.

[60] A.R. Cythelia, *Comparative impact of publicly funded photovoltaic RD&D programs (USA, Japan, Gernany, France, Italy: 1976-1998)*, Sixteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, James & James (Science Publishers), UK, 2000, p. 2764.

[61] P.D. Maycock, *The impact of cost reduction in PV manufacturing and new thin film plants on grid-connected and building-integrated markets*, Fourteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1997, p. 869.

[62] J.E. Rannels, *Implementation and financing for president Clinton's million roofs initiative*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 3295.

[63] G.G.-Matlakowski et al., *Photovoltaic market analysis*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 3403.

[64] P.J. Verlinden et al., *A 26.8% efficient concentrator point-contact solar cell*, Thirteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1995, p. 1582.

[65] K. Bucher e S. Kunzelmann, *The Fraunhofer ISE PV-charts: Assessment of PV device performance*, Fourteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1997, p. 272.

[66] G. Sala et al., *480 kWp EUCLIDES™ Concentrator power plant using parabolic troughs*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 1963.

[67] C.A. del Valle, V. D. Luque, *Guidance for reducing PV costs using very high concentrator GaAs solar cells*, Fourteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1997, p. 1724.

[68] G. R. Whitfield et al., *The development of optical concentrators for smal PV systems*, Fourteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1997, p. 336.

[69] A. Hunt, *Design and manufacture of a point focus Fresnel lens concentrator for a stand-alone PV system*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 2185.

[70] M.J. O'Neill e A.J. McDanal, *The 25 kilowatt SolarRow: A building block for utility-scale concentrator systems*, The conference record of the 25th IEEE Photovoltaic Conference Specialists, 1996, p. 1529.

[71] R. Swanson, *The promise of concentrators*, Prog. Photovolt: Res. Appl. **8**, (2000) 93

[72] G. J. Oswald, *The PV-Industry moving into the "Solar Century"*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 3321.

[73] Mitsubishi Materials Silicon Corporation (MSIL), 29/03/01, URL: http://wwwmsil.mmc.co.jp/english/index.html.

[74] P.M. Nasch e C. Hauser, *Waste control in wafer slicing technique*, Sixteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, James & James (Science Publishers), UK, 2000, p. 1767.

[75] D. Sarti et al., *Thin industrial multicrystalline solar cells and improved optical absorption*, Thirteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1995, p. 25.

[76] C.W. Pearce, *Crystal Growth and Wafer Preparation*, VLSI Technology, Edited by S.M. Sze, 2nd Edition, McGraw-Hill Book Company, 1988, p. 9.

[77] R.K. Brenneman, *High performance CDS polycristalline silicon: challenges and opportunities,* Technical Digest of the 5th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, International PVSEC-5, Japan, 1990, p. 197.

[78] D.A. Hukin, *Polycristalline photovoltaic silicon ingot production,* Technical Digest of the 5th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, International PVSEC-5, Japan, 1990, p. 303.

[79] K.W. Mitchell et al., *Cz Si Photovoltaics: Towards 100MW*, The conference record of the 25th IEEE Photovoltaic Conference Specialists, 1996, p. 541.

[80] F. Ferrazza e D. Margadonna, *New developments and industrial perspectives of crystalline silicon technologies for PV*, Thirteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1995, p. 3.

[81] H.J. Möller, *Semiconductors for Solar Cells*, Artech House, Norwood, 1993.

[82] G. Darkazalli e K. Matthei, *Cost analysis of high volume HEM multicrystalline silicon wafer manufacturing*, Sixteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, James & James (Science Publishers), UK, 2000, p. 1249.

[83] T.F. Ciszek, *Silicon for solar cells*, Crystal Growth of Electronic Materials, Edited by E. Kaldis, Elsevier Science Publishers, 1985.

[84] K.A. Münzer et al., *Improvements and benefits of thin crystalline silicon solar cells*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 1214.

[85] M.A. Green, *Recent Improvements in silicon solar cell performance and paths to commercialization*, Sixteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, James & James (Science Publishers), UK, 2000, p. 1148.

[86] W. Schmidt et al., *Experience with automated production of ribbon silicon (EFG) solar cells*, Sixteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, James & James (Science Publishers), UK, 2000, p. 1082.

[87] J.M.A. Serra, *Estudo de um Processo de Preparação de Fitas de Silício para Aplicação Fotovoltaica*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 1995.

[88] E.J. Henderson e J.P. Kalejis, *The road to commercialization in the PV Industry: A case study of EFG technology*, The conference record of the 25th IEEE Photovoltaic Conference Specialists, 1996, p. 1187.

[89] M.J. Karduskas et al., *The coming of age of a new PV wafer technology – some aspects of EFG polycrystalline silicon sheet manufacture*, The conference record of the 25th IEEE Photovoltaic Conference Specialists, 1996, p. 383.

[90] A.S. Taylor B. Mackintosh, L. Eriss e F. Wald, *Long nonagons – an aproach to high productivity silicon sheet using the EFG method*, J. Crystal Growth, **82** (1987) 134.

[91] J.P. Kalejs e W. Schmidt, *High productivity methods of preparation of EFG ribbon silicon wafers*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 1822.

[92] T.F. Ciszek, *The growth of silicon ribbons for photovoltaics by edge-suported pulling (ESP)*, Silicon Processing for Photovoltaics I, Ed. by C.P. Khattak & K.V. Ravi, Elsevier Science Publishers, 1985.

[93] R.L. Wallace et al., *String-Ribbon – A new silicon sheet growth method*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 1818.

[94] R.L. Wallace et al., *String Ribbon – A crystal growth method to make high efficiency, 100 μm Silicon Solar Cells*, Fourteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1997.

[95] G. Hahn, A. Hauser e A. M. Gabor, *14% Efficient large area screen printed string ribbon solar cells*, Seventeenth European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2001.

[96] R.O. Bell e J.P. Kalejs, *Growth of silicon sheets for photovoltaic applications*, J. Mater. Res., **13**, 10 (1998), 2732.

[97] H. Ming Liaw, *Crystal Growth of Silicon*, Handbook of Semiconductor silicon Technology, Edited by W.C. O'Mara, R.B. Herring & L.P. Hunt, Noyes Publications, U.S.A., 1990, p. 94.

[98] D.L. Meier et al., *Method and system for stabilizing dendritic web crystal growth*, World Intelectual Property Organization, Patent Nº WO0009784, Feb, 24, 2000.

[99] B.D. Leigh e T.R. Noel, *Mehod of growing silicon dendritic-web crystals*, United Kingdom Patent Nº GB2198966, June 29, 1988.

[100] R.H. Hopkins et al., *Advancements in silicon Web technology*, J. Crystal Growth **82**, (1987) 142.

[101] B. Chalmers, *High speed growth of sheet crystals*, J. Crystal Growth **70**, (1984) 3.

[102] Michael Schmela, *In the name of Bayer*, Photon International, 2/2001.

[103] J.C. Henriques, *Estudo de um Processo de Cristalização de Fitas de Silício por Zona Fundida Linear*, Relatório de trabalho de doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2002.

[104] Y. Kolic et al., *Low cost polycrystalline silicon flat plates elaborated by improved EPR method*, Eleventh E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Harwood Academic Publishers, Switzerland, 1993.

[105] T. Kunze et al., *Thin recrystallized silicon seed layers on graphite substrates*, Fourteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1997, p. 1407.

[106] R. M'Ghaieth et al., *Optimization of EPR polysilicon solar cell characteristics*, Eighth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1988, p. 616.

[107] T. Ikeda, M. Maeda, *Electron beam remelting of silicon for solar cells*, Twelfth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1994, p. 978.

[108] T. Ikeda et al., *Distribution of impurities and growth structure of cast silicon by continuous solidification with a water-cooled copper mold*, Fourteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1997, p. 758.

[109] D. Morvan et al., *Photovoltaic silicon production by plasma technique. Control and regulation of the process*, Eighth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1988, p. 606.

[110] F.V. Wald, *EFG crystal growth technology for low cost terrestrial photovoltaics – Review and Outlook,* Technical Digest of the 5th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, International PVSEC-5, Japan, 1990, p. 191.

2. Descrição do Sistema de Recristalização

O forno de recristalização desenvolvido no presente trabalho é formalmente idêntico ao de Serra [1], que por sua vez, é semelhante ao utilizado em diversas variantes da técnica de recristalização por zona fundida (ZMR) referidas na secção 1.7, tendo evoluído apenas no sentido do aumento da versatilidade de utilização e simplificação de vários sub-sistemas. Trata-se de um forno óptico, com lâmpadas de halogéneo lineares e concentração de radiação por espelhos cilíndricos elípticos confocais. Esta é uma solução aquecimento simples e de baixo custo, com as vantagens adicionais de ser não contaminante e independente da atmosfera do forno. Os detalhes construtivos dos diversos componentes do sistema e respectivos critérios de projecto são apresentados neste capítulo.

2.1 Concentração de Radiação

A distribuição de radiação na fita é a resultante da sobreposição das componentes focada e difusa. Inclui-se nesta última a radiação directa da lâmpada (ou interceptada pela ampola desta, após reflexão no espelho) e a proveniente de múltiplas reflexões na fita e noutras superfícies da cavidade, incluindo as extremidades laterais do forno. A grande redistribuição de

radiação devida às características de absorção e emissividade do silício, assim como a sua condutividade térmica e a existência de correntes de convecção dentro da cavidade, tendem a suavizar os gradientes de temperatura na fita, pelo que a escolha do perfil elíptico é determinante para a eficiência global do sistema. É necessário achar uma solução de compromisso que minimize a potência necessária à fusão sem contudo introduzir gradientes de temperatura incomportáveis pelas fitas.

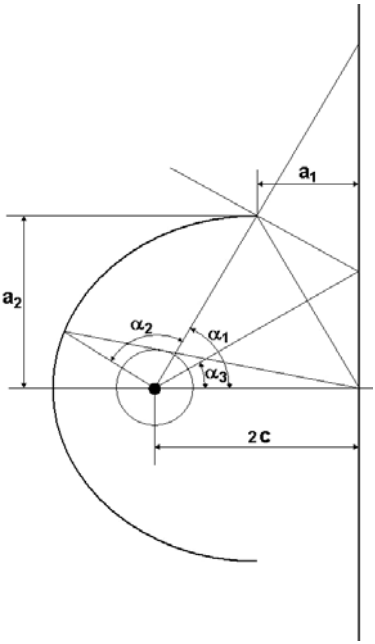


Figura 2.1 Esquema dos ângulos e dimensões relevantes dos espelhos elípticos.

Atendendo à experiência anterior com este tipo de espelhos, e a constrangimentos de natureza prática, impostos pela necessidade de versatilidade de utilização da cavidade óptica, o critério de dimensionamento dos espelhos no presente sistema foi:

a) Distância entre os focos extremos das elipses (52 mm), essencialmente determinada pelas exigências da variante de recristalização óptico-resistiva (v. sec. 3.7), de forma a possibilitar a colocação de placas intermédias entre as lâmpadas, assim como de eventuais blindagens laterais e instrumentação de controle e medida.

b) Distância do foco ao vértice das elipses (13 mm), de forma a acomodar, dentro de estreitos limites, e com alguma folga na posição de montagem relativamente aos espelhos, modelos de lâmpadas comerciais com diversos diâmetros. As ampolas destas têm geralmente cerca de 10 mm de diâmetro e uma protuberância central (resultante do fecho das mesmas) de até 5 mm.

c) Abertura tal que, com uma placa centrada no forno, esta seja iluminada, com radiação directa, em toda a sua extensão, ou seja, até ao pontos de fixação (inicialmente 90 mm entre extremos). Esta exigência pretende aliviar os problemas de gradientes térmicos excessivos, experimentados em gerações de fornos anteriores, tendentes a fracturar as fitas durante os transientes do processo.

Os dois primeiros constrangimentos determinam imediatamente os semi-eixos das elipses (a = 26 mm ; b = 22,52 mm), e por conseguinte a distância focal (2c = 26 mm), e o terceiro a abertura ($2\alpha_1 = 120^o$). Isto resultou em que as elipses fossem truncadas exactamente a meio, uma vez que neste caso, devido à simetria dos espelhos, $c = a_1$ e $b = a_2$ (v. fig. 2.1), pelo que $tg\ \alpha_1 = b/c$.

O rendimento geométrico, ou seja a fracção de ângulo plano de espelho subtendido pelo filamento ($\eta_E = \alpha_2/\pi$), representa a fracção de radiação efectivamente focada na placa. Esta é obviamente determinada pelo diâmetro da lâmpada e pela abertura do espelho, não obstante é interessante considerar o caso limite de uma cavidade fechada ($a_1 = 0$) com uma lâmpada de diâmetro desprezável relativamente às dimensões do perfil elíptico ($\alpha_1 + \alpha_2 = \pi$). Neste caso o rendimento geométrico dependeria apenas da excentricidade da elipse (c/a), variando entre 50% (circunferência) e 100% (recta). No presente sistema o rendimento apresenta um valor próximo de 50% e, por isso, uma razão entre potência focada e difusa próxima da unidade. Deve notar-se que a abertura da cavidade, apesar de indispensável, também por razões práticas como a introdução e movimentação da fita, dá lugar a perdas importantes de radiação uma vez que, a fracção de radiação directa da lâmpada que incide na fita com ângulo α tal que

$$\frac{a_2}{2c + a_1} < tg\alpha < \frac{a_2}{2c - a_1} \qquad (2.1)$$

ou seja $\alpha_3 < \alpha < \alpha_1$ (neste caso $\alpha_1 = 60^o$ e $\alpha_3 = 30^o$), é parcialmente reflectida e transmitida pela placa para fora da cavidade. Numa análise geométrica bidimensional como esta, são desprezadas as perdas na direcção longitudinal (segundo o eixo do cilindro), assim como, obviamente, pequenos

desvios das superfícies relativamente à elipse ideal. Não são também consideradas perdas de reflectividade do espelho e transmissividade da lâmpada sendo que, na prática, ambas diminuem com o tempo de funcionamento.

A distribuição longitudinal (ao longo do comprimento da fita) de radiação focada para um sistema deste tipo é do tipo gaussiano [1, 2] com uma largura a meia altura de aproximadamente 2 vezes o diâmetro da fonte

$$E(x) = \frac{P}{\sqrt{2\pi}wL} \exp\left(-\frac{x^2}{2w^2}\right) \qquad (2.2)$$

em que E(x) é a intensidade de radiação (Wm^{-2}), P a potência das lâmpadas (2×1 kW), L o comprimento dos filamentos (2×75 mm), e w o diâmetro do filamento (1,75 mm). A intensidade no foco é assim $\eta_E \eta_L RE(0)$, pelo que depende do rendimento da lâmpadas η_L, e da reflectividade do espelho R. O primeiro é, à potência nominal e devido à absorção pela ampola de quartzo e perdas por convecção e condução para os eléctrodos, cerca de 93%; a segunda, para a película de prata utilizada e comprimentos de onda acima de 0,4 μm, tem um valor médio de aproximadamente 98%. O presente sistema tem portanto, à potência nominal, uma intensidade no foco da ordem de 135 Wcm^{-2}, o que é um valor próximo do obtido em outros fornos do mesmo género, na ausência de fontes de aquecimento suplementares [2].

A distribuição transversal de radiação E(y) na linha de foco tem uma variação muito suave na parte central do forno, caindo rapidamente para a extremidade do filamento (último 1/4 de comprimento). Este perfil pode ser relativamente bem aproximado por duas curvas gaussianas descentradas e sobrepostas. Pode ser modificado para uma forma quase trapezoidal pela colocação de espelhos planos laterais (perpendiculares ao eixo do cilindro) que têm um efeito de prolongamento virtual do filamento. Isto resulta num aumento do rendimento global do sistema, ou seja a razão da energia radiante transferida para a fita pela energia eléctrica consumida. Por exemplo, para um sistema do mesmo tipo com η_E = 52% o rendimento global do sistema, sobe de 30,6% para 35% pela colocação dos referidos espelhos laterais [2]. Por outro lado a possibilidade, já demonstrada, de recristalização de fitas com a mesma largura que o comprimento dos filamentos (75 mm) indica que a própria presença da fita no interior da cavidade altera substancialmente o perfil transversal, por via da redistribuição da radiação.

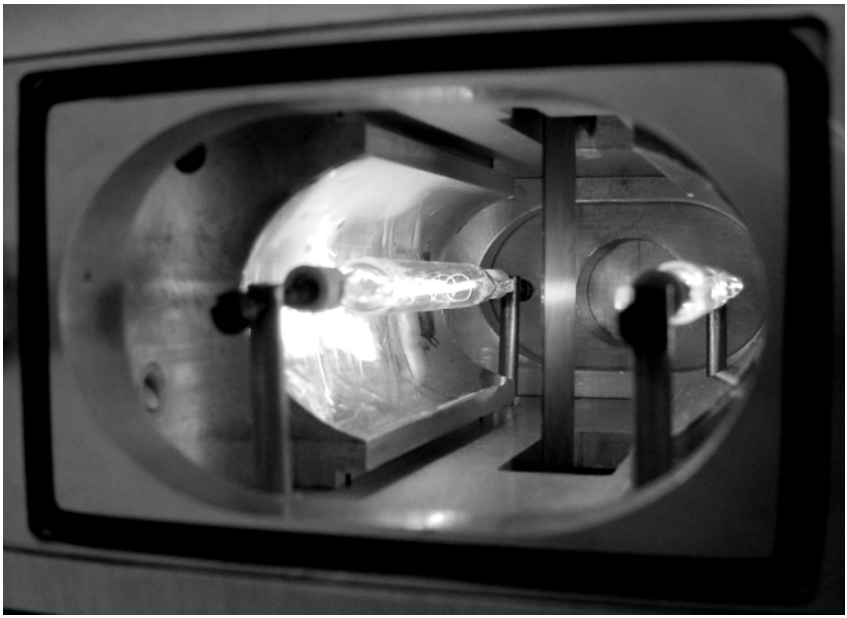


Figura 2.2 Interior do forno, numa das suas versões mais recentes, com as lâmpadas a cerca de 75 W de potência. Repare-se na concentração de radiação na parte central da fita.

2.2 Fontes de Radiação

As fontes de radiação utilizadas são lâmpadas de halogéneo (usualmente OSRAM 64580 [3]) que, à potência nominal, têm uma temperatura de cor de 3400 K e uma distribuição espectral semelhante à de um corpo negro com o máximo a cerca de 0,85 μm, estando por isso relativamente bem adaptadas à banda de absorção do silício (v. sec. 8.1). Lâmpadas lineares de arco (vapor de mercúrio) oferecem temperaturas de cor superiores e intensidades de radiação mais elevadas, mas não representam um valor acrescentado para o sistema, tendo-se constatado que os materiais recristalizados, em estruturas SOI (*Silicon-on-Insulator*), com essas fontes exibem inferior qualidade. Além disso as lâmpadas têm as desvantagens de operarem em regime pulsado (100 Hz) e serem muito mais dispendiosas e menos versáteis do que as lâmpadas de halogéneo [2].

Com uma temperatura do filamento de aproximadamente 3270 K, à potência nominal, as lâmpadas de halogéneo têm uma vida média muito curta (15 h, segundo o fabricante), como pôde constatar-se experimentalmente [3, 4]. Muitas falham por sobreaquecimento dos eléctrodos, quando a potência elevada por longos períodos, o que faz

pressupor a necessidade de melhor arrefecimento do sistema nessa área. Em raras ocasiões depósitos de óxidos (evaporados das fitas) sobre as lâmpadas podem originar a formação de bolhas nas ampolas ou mesmo a sua explosão. A linearidade do filamento deve ser verificada periodicamente pois este tende a ceder de forma plástica a alta temperatura o que resulta em desfocagem. Pode também observar-se que os pontos de apoio do filamento apresentam uma temperatura inferior e, por vezes, reflectem-se em pequenos desvios locais dos bordos da zona.

A alimentação eléctrica faz-se por um autotransformador variável de 3,75 kVA (saída de 250 V / 15 A), que permite uma regulação contínua e precisa da potência do conjunto, embora um controlo independente de cada lâmpada seja facilmente implementavel. Pequenas oscilações devidas às variações de tensão da rede não afectam significativamente o sistema, uma vez que este apresenta uma (relativamente) grande inércia térmica. A variação da potência radiativa devido à frequência da rede (50 Hz) é, à potência nominal, da ordem de 5%, pelo que estabilização adicional parece desnecessária na presente aplicação [2].

2.3 Corpo do Forno

O material escolhido para o corpo e cobertura do forno foi o alumínio devido à elevada reflectividade e condutividade térmica, assim como pela resistência à corrosão e facilidade de maquinação. Ambos os espelhos foram construídos em monobloco por compactidade, simplicidade de execução e especialmente por esta construção oferecer boa vedação da atmosfera. A execução realizou-se por electroerosão, o que garante uma rugosidade máxima de cerca de 10 μm, tendo sido de seguida polidos manualmente e revestidos por uma película adesiva de prata (substituível periodicamente) de alta qualidade (*3M Silverlux*^{TM}).

Não foram introduzidos quaisquer mecanismos de modulação geométrica da cavidade, embora tais dispositivos pudessem ser úteis sobretudo como forma de condicionamento do perfil de temperatura transversal na fita [1]. Isto daria possibilidade de controlo das dimensões e simetria das zonas, o que é particularmente importante em algumas das variantes da técnica (v. secs. 3.4-3.6), todavia, acarretaria maior complexidade e possivelmente alguns problemas de vedação da atmosfera. Também para evitar a contaminação das fitas com matéria estranha, no presente estágio de desenvolvimento, o forno não incorpora quaisquer elementos isolantes térmicos. Para tal a escolha de materiais como o quartzo e a grafite de pureza electrónica é imprescindível.

A observação e registo (fotográfico e de vídeo) das experiências efectua-se através de uma janela no corpo do forno que proporciona um excelente

campo de visão. Esta janela é também essencial ao controlo do processo, visto que a modulação de potência, por vezes necessária durante a recristalização, é realizada pelo próprio operador, pelo que este precisa de conhecer em cada instante e com precisão a forma e posição da zona fundida. A observação pode efectuar-se directamente ou num monitor através de um sistema de amplificação de imagem (até ~10X) e filtros adequados, devido à elevada intensidade de radiação no interior da cavidade. A janela tem uma área de 46×4 mm^2 e uma inclinação de 15º relativamente à normal à superfície da fita e na direcção do foco dos espelhos (mínimo ângulo compatível com a presença da lâmpada e da conduta de arrefecimento interno do corpo do forno), constituindo uma perda inevitável no sistema (cerca de -5% absolutos no rendimento geométrico) e forçando uma assimetria na distribuição de radiação da fita. Neste sistema, não existindo compensação diferencial da potência das lâmpadas, a intensidade de radiação na face posterior da fita é sempre superior à da face anterior. Isto é indesejável devido às tensões internas induzidas (v. sec. 5.3) e aos problemas de controlo e estabilidade da zona que advêm do facto de, em certas condições, ter fusão superficial na face posterior sem que esta seja observada na face anterior.

Adjacente à secção dos espelhos e de ambos os lados existem cavidades, executadas especialmente para a variante óptico-resistiva da técnica, com vista a admitirem diversas configurações de montagem de placas de silício e blindagens, bem como fontes de radiação adicionais e instrumentação de controlo e medida. A abertura para introdução das placas foi originalmente projectada para fitas com largura máxima de 50 mm, tendo sido posteriormente alterada para poder acomodar larguras até 75 mm.

Na face inferior do corpo do forno foram executados furos de passagem para os eléctrodos das lâmpadas. A distância entre eles foi escolhida de forma a permitir a montagem de lâmpadas com diversos comprimentos, dando assim opção de escolha entre vários produtos comerciais. O projecto da transmissão de corrente às lâmpadas pôs alguns problemas visto que deve obedecer simultaneamente a 4 requisitos: a) Isolamento eléctrico, b) Arrefecimento, c) Vedação da atmosfera e d) Focagem das lâmpadas (em dois eixos). Refira-se que o posicionamento longitudinal (na linha do foco) da lâmpada é crítico para as variantes desta técnica que exigem simetria transversal na distribuição de temperatura na fita, conforme referido anteriormente. As soluções encontradas vieram, não obstante, a revelar-se simples e versáteis, permitindo o fácil ajuste da focagem mesmo durante a experiência.

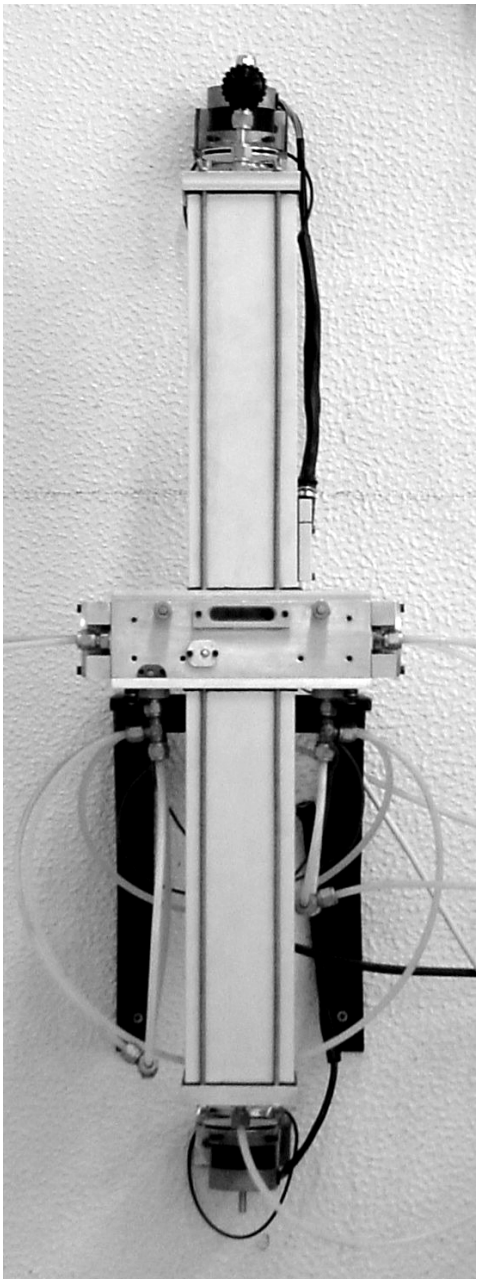


Figura 2.3 Forno óptico de recristalização.

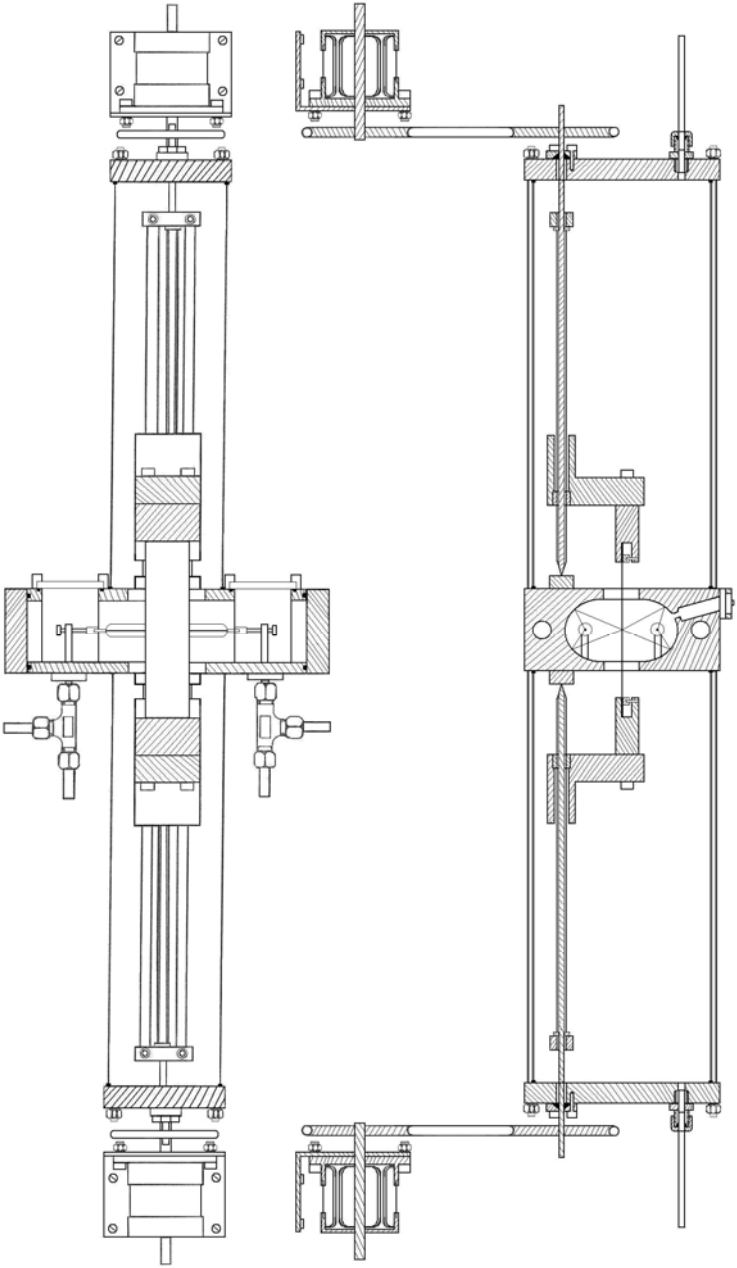


Figura 2.4 Desenho do forno óptico na sua versão original.

O corpo do forno assim como os eléctrodos são arrefecidos interiormente por água (caudal: ~1 $l \cdot min^{-1}$), as tampas laterais são arrefecidas por contacto e as restantes superfícies por dissipação para o ambiente. A temperatura nas faces externas em condições operacionais (i.e. próximo da potência máxima) é aproximadamente 50ºC (e até 100ºC nas tampas laterais).

2.4 Sistema de Translação

O varrimento da zona fundida pela placa de silício efectua-se verticalmente, o que garante melhor planaridade da fita produzida. O mecanismo de deslocamento é interno ao forno, o que o torna muito compacto embora dificulte a implementação de dispositivos de redução do atrito como rolamentos lineares e fusos de rolos ou esferas, assim como de lubrificação adequada (que poderia contaminar a atmosfera). É constituído por duas guias que atravessam o corpo do forno (por razões de alinhamento) e dois fusos roscados (passo de 1,25 mm) que accionam carrinhos montados simetricamente acima e abaixo do corpo do forno, como pode ver-se na figura 2.4. Estes por sua vez transportam mandíbulas de aço inoxidável com um sistema de aperto das extremidades da fita, amortecido por folhas de mica de 1 mm de espessura, para evitar fracturas. As mandíbulas permitem a regulação bidireccional da posição de aperto (através da folga nos respectivos parafusos), o que permite um alinhamento preciso, imprescindível para evitar a introdução de momentos flectores ou de torção na placa de silício durante a montagem, pelo que o referido alinhamento é verificado periodicamente.

Os fusos estão ligados independentemente a dois motores passo-a-passo (200 passos/rotação; RS 440-458, 12 V, 0.6 A) cuja rotação origina a translação dos carrinhos pelas guias num movimento de baixo atrito e aproximadamente uniforme, com um curso que 180 a 460 mm, conforme o comprimento dos fusos escolhidos. Os motores estão montados fora da estrutura do forno e o acoplamento efectua-se por intermédio de uma correia, de forma a reduzir a transmissão de vibrações à fita. É possível introduzir ao nível desta transmissão uma desmultiplicação de 1:3,12 aumentando assim a uniformidade do movimento (avanço por passo de 2 μm). A velocidade máxima do sistema é 38 $mm \cdot min^{-1}$ (120 $mm \cdot min^{-1}$ sem desmultiplicação) e o erro de calibração aumenta linearmente de $\pm$ 0,1 a 1 $mm \cdot min^{-1}$ para velocidades entre 1 e 38 $mm \cdot min^{-1}$, provavelmente devido ao deslizamento da correia. A velocidade dos carrinhos é controlada em sincronismo ou independentemente, conforme a variante da técnica implementada, e verificada por dois frequencímetros ligados à fonte de alimentação dos motores.

2.5 Controlo da Atmosfera

As recristalizações em atmosfera inerte efectuam-se em árgon e as em atmosfera oxidante numa mistura de árgon e oxigénio de (70-80%)Ar:(20-30%)O_2 em volume. O forno, cujo volume interno é cerca de 6,5 l, é limpo em fluxo contínuo de gás, sendo o caudal durante a fase de lavagem (~20 min) de 2,5-3 $l \cdot min^{-1}$ descendo para 1-1,5 $l \cdot min^{-1}$ durante a recristalização (essencialmente devido à expansão do gás aquecido no interior do forno). Este método dispensa sistemas de evacuação da atmosfera e resulta em fitas praticamente sem vestígios de oxidação (em atmosfera inerte), pois a renovação contínua da atmosfera promove a volatilização de contaminantes da superfície do fundido, pelo que também é utilizado noutras técnicas de crescimento de cristais. O consumo de gás por unidade de massa de fita produzida é da mesma ordem que, por exemplo, na técnica de Czochralski (1-3 m^3Kg^{-1}) [5].

O forno é ligeiramente pressurizado com 0,25-0,35 bar relativos, com vista a impedir a contaminação da atmosfera com ar ambiente, tal como sucede no crescimento de lingotes policristalinos, em que as pressões utilizadas são da ordem de 0,3-0,7 bar controladas com precisão de 1 mbar [6]. No presente sistema o controlo do caudal e da pressão é efectuado manualmente, respectivamente por um rotâmetro com regulador e por um manómetro montado no corpo do forno pelo que, obviamente, não é possível obter o mesmo nível de precisão. Diversas configurações são possíveis em alternativa ou em conjunto para a injecção e exaustão do gás dado existirem múltiplas tomadas no sistema (tampas superior e inferior e corpo do forno). Os pontos escolhidos parecem irrelevantes para as condições de recristalização, sendo a injecção geralmente localizada na tampa inferior e a exaustão na tampa superior.

2.6 Referências

[1] J.M.A. Serra, *Estudo de um Processo de Preparação de Fitas de Silício para Aplicação Fotovoltaica*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 1995.

[2] P.W. Mertens, *Zone melting recrystallization of silicon films on amorphous substrates for silicon-on-insulator applications*, Katholieke Universiteit Leuven, Fakulteit Toegepaste Wetenschappen, Departement Elektrotechnik, IMEC, Belgica, 1991.

[3] OSRAM, *Lighting Program Photo Optics ´92/93*.

[4] *CRC Handbook or Chemistry and Physics*, 54th Ed., Edited by R.C. West, CRC Press, 1974.

[5] NREL Silicon Materials Research, 01/12/99, . URL: http://www.nrel.gov/silicon/index.html.

[6] C.P. Khattak e F. Schmit, *Growth of 240 kg multicrystalline HEM^{TM} silicon ingots*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 1870.

3. Variantes das Técnicas de Recristalização

As técnicas de recristalização e respectivas variantes apresentadas neste trabalho são as seguintes:

1. Recristalização Óptica

    1.1 Atmosfera Oxidante

        1.1.1 Simples
        1.1.2 STTRECH

    1.2 Atmosfera Inerte

        1.2.1 Simples
        1.2.2 Bifásica
        1.2.3 STTRECH (Deformação Plástica do Bordo)

2. Recristalização por Zona Fundida Linear (Óptico-Resistiva)

    2.1 Bordos suportados por placas de grafite
    2.2 Bordos suportados por placas se silício

As diversas variantes conhecem diferentes graus de maturidade tecnológica. As de recristalização óptica simples são as mais antigas e, por isso, as mais desenvolvidas, não apresentando dificuldades de maior na sua realização. A recristalização em atmosfera oxidante designada por STTRECH (*Silicon Tape Thickness Reduction and Crystallization* [1, 2]) e a recristalização Bifásica, põem ainda algumas dificuldades de controlo e problemas de reproductibilidade para velocidades elevadas ou espessuras reduzidas. A variante de deformação plástica do bordo, tanto quanto é do conhecimento do autor, constitui uma implementação absolutamente nova da técnica de recristalização por zona fundida (ZMR) e encontra-se ainda num estágio muito incipiente do seu desenvolvimento, com todos os problemas inerentes a esta condição, em particular a extraordinária dificuldade de controlo do processo.

As variantes óptico-resistivas, também designadas como técnicas de *Zona Fundida Linear*, assentam em princípios já conhecidos, embora pouco explorados, por outros autores [3, 4, 5] e foram primariamente desenvolvidas com vista a um futuro processo de geração de fitas a partir de matéria-prima sob forma granular. No entanto, neste trabalho apenas serão abordados resultados relativos ao processo de ZMR baseado na mesma técnica, referindo o leitor para o relatório [6] onde encontrará uma abordagem detalhada do trabalho realizado com vista ao primeiro processo. Mais uma vez, a técnica apresenta muitos problemas, sobretudo no que respeita à estabilidade da zona fundida, ainda por resolver e compreender!

3.1 Materiais de Base

Conforme explicado na secção 1.7, uma técnica de recristalização só se justifica se partir de materiais de baixa qualidade e demonstrar uma melhoria significativa na sua qualidade. Isto, todavia, põe imediatamente o problema prático de achar esses materiais na forma adequada, ou seja, na forma de folhas ou fitas de pequena espessura e especificações bem conhecidas. Tratando-se de técnicas em fase de desenvolvimento, e na ausência de melhor alternativa prontamente disponível, considerou-se adequada a escolha de placas de silício policristalino (já dopado a níveis de 0,5-5 Ωcm) das marcas *Silso* (Wacker), *Eurosil* (Eurosolare) e *Baysix* (Bayer) com áreas de 10×10 cm^2 a $12{,}5 \times 12{,}5$ cm^2 e espessuras nominais de 330 a 450 μm.

Todos estes materiais são idênticos relativamente às especificações, no entanto um dos grupos de amostras caracterizadas utilizou material normalmente rejeitado da linha de produção, que mostra maior heterogeneidade ao nível das dimensões, em particular da espessura (que pode ser não uniforme até numa única placa), do tamanho de grão e das tensões residuais (mostrando maior fragilidade mecânica). Do ponto de vista

experimental isto tem como consequência a introdução de variáveis adicionais no processo, o que resulta uma dispersão indesejáda nos valores obtidos para diversos parâmetros. Deve contudo enfatizar-se que quaisquer dos materiais utilizados apresenta qualidade excessiva para o fim a que se destina, razão pela qual a operação de recristalização foi, em geral, incapaz de lhes conferir melhores características.

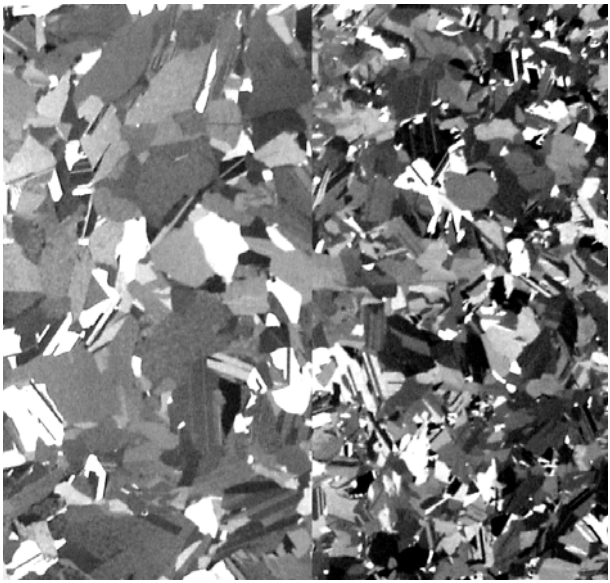


Figura 3.1 Fotografia compósita de duas placas com 100 × 100 mm^2 de material *Baysix*. Do lado esquerdo mostra-se uma placa de grão grande e do lado direito de grão pequeno. As placas de material *Silso* e *Eurosil* têm uma estrutura semelhante à placa de grão grande.

As amostras foram cortadas com as dimensões pretendidas numa serra de disco diamantado de comando numérico (*Dicing Saw Model 1006*, Micro Automation, Inc.). As arestas de corte foram lixadas manualmente, para evitar perturbações na forma da zona e melhorar o contacto no bordo (nas variantes com suporte do bordo) durante a recristalização. Seguidamente foram limpas na solução 10 CH_3COOH(100%):15 HF(48%):75 HNO_3(65%) de polimento químico, lavadas com agua desionizada e secas por jacto de azoto antes da montagem.

O corte e processamento das fitas após a recristalização põe alguns problemas devido às irregularidades na superfície e tensões residuais destas, do que resultam taxas de aproveitamento muito baixas (< 35%). Em alternativa ao corte mecânico foi tentado um método mais brando de corte por via química, ainda por optimizar, com a solução 34 HF(48%):66 HNO_3(65%), através de uma máscara.

3.2 Recristalização em Atmosfera Inerte

A forma da zona fundida é naturalmente determinada pela distribuição de temperatura na fita. A existência de gradientes de temperatura, longitudinal e transversal, naquela origina a curvatura da interface sólido-líquido. O gradiente transversal, em particular, deve-se ao comprimento finito do filamento das lâmpadas e sobretudo às maiores perdas junto aos bordos da fita. A experiência mostra que as zonas ópticas estáticas, tem forma elíptica, também observada por outros investigadores de ZMR óptico [7]. A excentricidade das elipses aumenta ligeiramente com a largura da fita. Quando esta é muito estreita o efeito dos bordos é dominante dando à zona um aspecto mais oval (cf. fotos. 3.2, 3.3). De acordo com um ajuste linear realizado para fitas de largura compreendida entre 10 e 75 mm, a largura máxima da zona L_z relaciona-se, em primeira aproximação, com o seu comprimento, ou seja a largura da fita L_p, por

$$L_z = 0{,}05L_p + 0{,}001 \qquad (3.1)$$

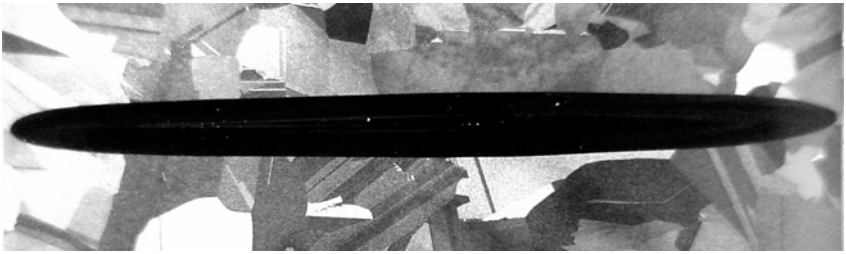


Figura 3.2 Zona óptica numa placa com 30 mm de largura.

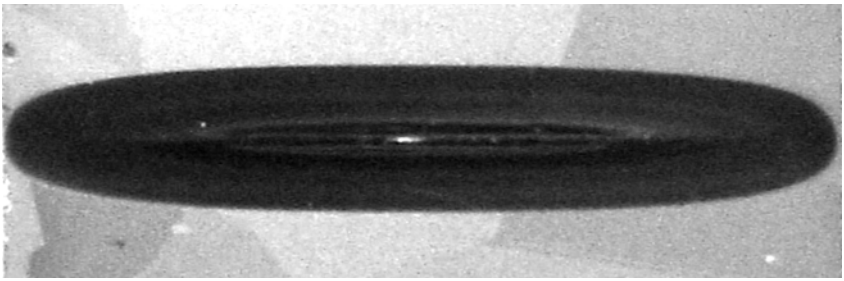


Figura 3.3 Zona óptica numa placa com 10 mm de largura.

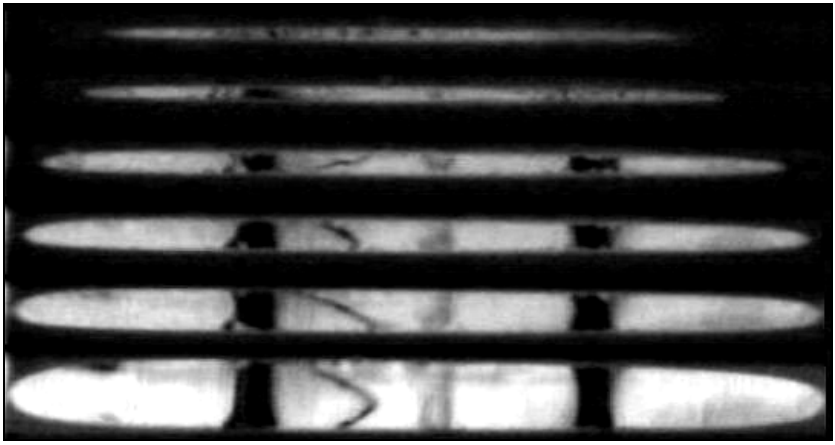
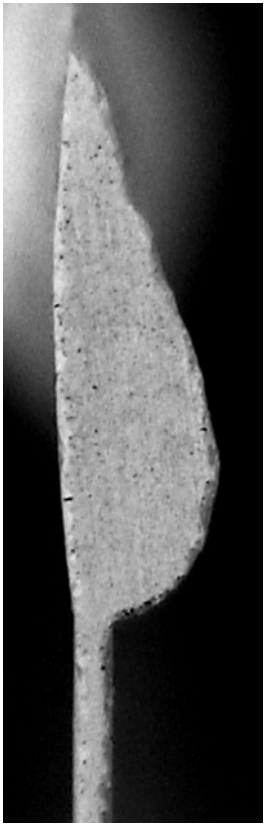


Figura 3.4 Sequência de imagens mostrando o crescimento de uma zona óptica com a potência aplicada, numa placa de 30 mm de largura.



Nas técnicas de menisco não confinado, ou seja com extracção a partir de cadinho, como CZ, D-Web e S-R, pode demonstrar-se que a altura máxima deste é

$$h = \left(\frac{2\gamma}{\rho g}\right)^{1/2} (1 - \sin\theta)^{1/2} \qquad (3.2)$$

com γ tensão superficial (para o silício é 0,875 Nm^{-1} à temperatura de fusão, 1687K), ρ a densidade do líquido (2560 kgm^{-3} a 1687K, vs. 2300 kgm^{-3} para o sólido à mesma temperatura), g a aceleração da gravidade e θ o ângulo de crescimento (11º), isto é, o ângulo da tangente ao menisco com a superfície lateral do cristal (no ponto de contacto neste) [8, 9, 10, 11]. Ou seja, mesmo com suporte lateral, a altura do menisco está limitada a um valor máximo de aproximadamente 7,5 mm à temperatura de fusão. Tomando h como o limite aproximado para a largura máxima da zona, obtém-se da equação (3.1) a máxima largura possível para fitas recristalizadas em atmosfera inerte, para o perfil de temperatura dado: 130 mm.

Figura 3.5 Efeito da gravidade sobre uma zona muito larga (~5,5 mm). Ruptura na parte superior devido à pequena espessura atingida.

Alterações de temperatura T durante o crescimento originam variações da tensão superficial que, para o silício [12], são dadas por

$$\gamma = 1{,}246 - 2{,}2 \cdot 10^{-4} T \qquad (3.3)$$

Isto origina, naturalmente, variações da altura máxima do menisco. Por outro lado alterações da taxa de crescimento podem originar variações no ângulo de crescimento que acarretam por sua vez variações na largura e espessura da fita.

O problema da estabilidade dos bordos pode ser abordado por recurso à formula de capilaridade de Laplace, que indica que o diferencial de pressão na interface de 2 fases aumenta linearmente com a curvatura da mesma, de acordo com

$$\Delta p = \gamma\left(R_1^{-1} + R_2^{-1}\right) \qquad (3.4)$$

com $R_{1,2}$ os raios de curvatura principais da superfície (em planos que a interceptam e são ortogonais entre si). Junto ao bordo da fita a condição de estabilidade, $\Delta p = 0$, implica que $R_1 = - R_2$ ou seja a superfície deve ser em forma de sela. Como o raio de curvatura máximo no plano ortogonal à placa (que contém a zona) é metade da espessura da mesma, resulta que a largura máxima da zona no bordo é igual à espessura da fita. Ora com fitas finas (< 350 μm) e distribuições de temperatura frequentemente assimétricas (entre os dois bordos) esta situação é, na prática, muito difícil de controlar (cf. foto. 3.7), pelo que é necessário evitar que a zona atinja o bordo ou, caso tal seja necessário, suportar o menisco (v. sec. 3.7).

O bordo sólido constitui um suporte em todo o perímetro da zona, o que resulta numa largura e espessura mais uniformes para a fita recristalizada. Experiências realizadas com várias distâncias da zona ao bordo permitiram concluir que este parâmetro não afecta sensivelmente a qualidade das mesmas pelo que esta distância é mantida próximo do mínimo compatível com a necessidade de controlo do sistema, ou seja da ordem da espessura da fita ou mesmo com fusão superficial do bordo. Os problemas de estabilidade foram resolvidos noutras técnicas de crescimento de fitas eliminando os bordos, por criação de uma zona fechada (e.g. EFG), ou suportando-o com fibras ou outros dispositivos (e.g. S-R, D-Web), como se viu na secção 1.6. A possibilidade de suporte do bordo com fibras chegou também a ser contemplada para as variantes óptico-resistivas do presente sistema, em alternativa às placas de silício e grafite, mas não chegou a ser implementada devido a problemas de estabilidade da zona e qualidade das fitas produzidas [6].

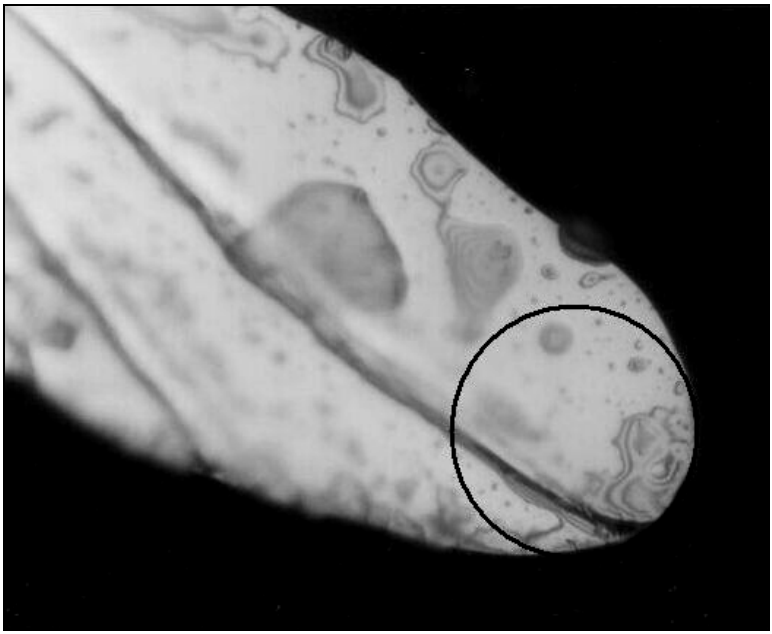


Figura 3.6 Bordo de uma fita recristalizada pela variante de STTRECH com T_r = 4,4 (v. sec. 3.4) a uma velocidade de 45 mm·min^{-1}. O raio de curvatura, conforme determinado pelo raio da circunferência inscrita, é 20 μm. A espessura na parte central da fita é 100 ± 10 μm.

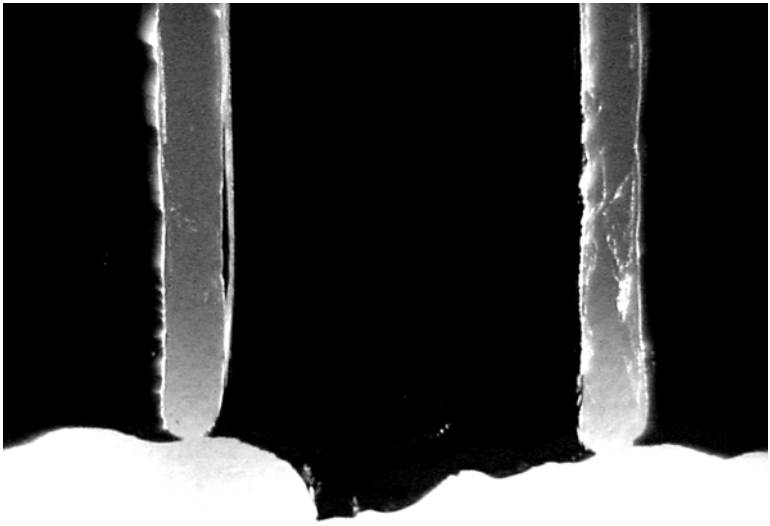


Figura 3.7 Rupturas da zona no bordo numa amostra bifásica. Podem observar-se vestígios da película de óxido na ruptura do lado direito. Área da fotografia: 12 × 8,2 mm^2.

3.3 Recristalização em Atmosfera Oxidante

Em atmosfera oxidante o fundido fica, em geral, saturado de oxigénio e forma à superfície uma camada de óxido (SiO_2) resistente e não muito volátil que estabiliza o menisco no bordo, evitando assim o colapso da zona por acção da tensão superficial, sem necessidade de qualquer outro suporte. Todavia, por razões de estabilidade, é usual deixar-se uma pequena margem sólida junto ao bordo (v. fotos. 3.2, 3.3). Isto permite também suspender a fita por uma extremidade durante a recristalização, o que parece ter vantagens do ponto de vista da morfologia e tensões internas daquela. Na ausência de bordos sólidos tal processo resulta em fitas de aspecto enrugado, mais espessas que as originais!

Em atmosfera oxidante, um método expedito para obter uma zona de largura mais uniforme, com as interfaces sólido-líquido quase perpendiculares ao bordo, consiste na introdução de placas de blindagem laterais, paralelas à fita, que alteram a distribuição de radiação na cavidade e as condições de convecção junto aos bordos, suavizando o gradiente de temperatura transversal [13]. Isto é basicamente equivalente à utilização de uma fita mais larga com aproveitamento da área recristalizada apenas na parte central. As placas de blindagem são do mesmo material da fita, para evitar a contaminação da atmosfera do forno, não sendo em geral reutilizáveis mais do que 2 vezes, pelo que este processo representa uma perda de massa considerável, sobretudo em fitas estreitas. Se um material alternativo e não contaminante for utilizado, esta poderá ser uma alternativa interessante para modulação óptica da cavidade com vista ao alisamento do perfil de temperatura transversal. Todavia, no presente trabalho, este processo só foi utilizado em alguns casos de fitas com STTRECH, tendo-se constatado que é possível dispensar as blindagens concedendo especial atenção ao controlo de potência das lâmpadas durante o processo.

A camada de óxido na superfície da zona reduz a tensão superficial para 0,25 Nm^{-1} (à temperatura de fusão) e o ângulo de crescimento para 1,5º pelo que a altura do menisco é diminuída para 4,4 mm e a largura máxima de fitas, seguindo o mesmo raciocíno da secção 3.2, será 68 mm [14, 15, 16]. Apesar do encapsulamento da zona, a estabilidade diminui, obviamente, com a altura do menisco, como se verificou no estudo que conduziu à equação (3.1), no qual a grande largura da zona na parte central das fitas com mais de 50 mm causa alguns problemas, possivelmente indicativos da aproximação do limite de altura do menisco. Nesta situação vibrações mecânicas ou outras pequenas perturbações podem facilmente originar o colapso da zona. De facto, em zonas largas ou placas finas, a camada de óxido pode mesmo não resistir às forças de capilaridade, cedendo de forma viscoplástica, o que origina o colapso por aglomeração do fundido (v. fotos. 3.5, 3.7) [13, 17]. À temperatura de fusão do silício a viscosidade do SiO_2 é

1 GPa·s enquanto que a do silício é inferior à da água (a 20ºC), com um valor de 0,88 mPa·s [18, 19, 20].

A presença de uma camada de óxido é desejável em vários outros processos de recristalização, como em estruturas SOI *(Silicon-on-Insulator*), ou mesmo de crescimento de fitas, como RGS (*Ribbon Growth on Substrate*), melhorando grandemente a qualidade da superfície (v. foto. 7.2) [21].

3.4 Recristalização por STTRECH em Atmosfera Oxidante

A técnica de STTRECH (*Silicon Tape Thickness Reduction and Crystallization*) permite o aumento da área das fitas recristalizadas, com uma correspondente redução da sua espessura. As zonas são geralmente mais largas, para a mesma largura de fita, uma vez que a espessura da película fundida é inferior e o nível de potência ligeiramente superior ao daquele em que não há fusão do bordo. A interface de solidificação é praticamente plana embora a de fusão apresente alguma curvatura, como mostra a figura 3.8.

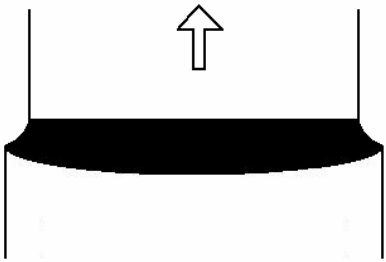


Figura 3.8 Forma da zona típica da técnica de STTRECH em atmosfera oxidante.

A ausência de bordos sólidos nesta variante faz com que a tensão superficial tenda a contrair a zona, gerando uma fita mais espessa no centro do que nos bordos, com uma secção elíptica (cf. foto. 3.6 e [13]). A manutenção da largura constante exige maior controlo de potência e/ou taxa de extracção pois as condições térmicas da fita alteram-se durante a recristalização (e.g. por aproximação da zona das extremidades da fita), o que também sucede noutras técnicas de cristalização. Variações da largura durante o varrimento resultam naturalmente em variações da espessura, devido à conservação de massa e, inevitavelmente, geram maiores tensões internas e deformação plástica das fitas. No entanto levar a zona até ao bordo também tem vantagens, a saber, evitar a nucleação de novos grãos nos bordos não fundidos e potencialmente reduzir as tensões internas, conforme evidenciado pela menor densidade de deslocações naquelas fitas

relativamente às de recristalização simples (v. sec. 7.7). Estes efeitos benéficos são, contudo, contrariados pela tendência para deformação estrutural das fitas finas (v. secs. 5.2, 5.3).

Designa-se por taxa de STTRECH real T_r, a razão entre a área da fita recristalizada A_f e área da fita inicial A_i, e por taxa de STTRECH nominal T_n a razão entre as velocidades de extracção V_e e de alimentação V_a da fita, estabelecida externamente no sistema de translação. Devido à forma do menisco e ângulo de crescimento no bordo, as fitas recristalizadas apresentam sempre uma largura final L_f inferior à largura inicial L_i pelo que

$$T_r = \frac{A_f}{A_i} = \frac{V_e}{V_a}\frac{L_f}{L_i} = T_n \frac{L_f}{L_i} \tag{3.5}$$

ou seja a taxa real é sempre inferior à taxa nominal. No entanto a razão entre elas tende para a unidade com o aumento de L_i pois se o efeito do menisco for da mesma ordem de h dado por (3.2), obter-se-á

$$\frac{T_r}{T_n} \cong \left(1 - \frac{2h}{L_i}\right) \tag{3.6}$$

Como a altura de menisco típica é inferior a h, a razão T_r / T_n é em geral superior a este valor, conforme indicam os resultados experimentais, com valores de aproximadamente 0,8 para placas com L_i = 30 mm. Esta aproximação corresponde a um menisco em forma de arco de circunferência fazendo um ângulo θ igual para os bordos superior e inferior da zona, assumindo que esta termina perpendicularmente ao bordo.

Figura 3.9 Comparação entre a placa original (100 × 30 × 0,35 mm^3) e a recristalizada à taxa T_r = 2,75-3.00 e velocidade de 33 $mm \cdot min^{-1}$. Variações de potência óptica durante a recristalização originaram uma clara variação na largura e alguma instabilidade no final da recristalização (lado direito da fita).

A máxima taxa de STTRECH possível está limitada pela espessura final mínima, para a qual é possível encontrar condições de equilíbrio da tensão superficial no bordo, como referido na secção 3.2. Na prática é muito difícil conseguir um crescimento estável para espessuras médias inferiores a 100 μm. Junto aos bordos os valores descem para 50-40 μm como pode ver-se na fotografia 3.6. A transição para a espessura final atinge condições estacionárias numa distância da ordem da largura da zona como mostra a figura 3.10. Para placas de 350 μm, as espessuras mínimas referidas correspondem a taxas de STTRECH reais de cerca de 3,5. Para taxas moderadas de 2-3 já foram recristalizadas fitas com comprimento final máximo entre extremos de 330 mm e larguras de 25-40 mm.

Figura 3.10 Transição de uma espessura inicial de 425 μm para uma final de 52 μm junto ao bordo de uma fita de STTRECH, recristalizada com $T_r = 4$ à velocidade de 20 mm·min^{-1}. O comprimento da região de transição é 3,5 mm.

Nesta variante podem observar-se em tempo real durante o crescimento, quebras de continuidade ou fragmentação da camada de óxido, frequentemente precedendo rupturas da zona. Isto pode dever-se ao elongamento viscoplástico com redução de espessura da camada de óxido. A fluência do óxido eventualmente termina em fissuração da camada, expondo o fundido momentaneamente à atmosfera, e originando localmente uma camada mais fina. O colapso da zona para taxas de STTRECH elevadas pode assim ser devido ao efeito conjunto do aumento da curvatura do menisco no bordo, conforme explicado na secção 3.2 e à fissuração da camada de óxido. A velocidades elevadas poderá mesmo não haver tempo para formação de uma camada suficientemente espessa para sustentar um crescimento estável contínuo. O mecanismo sugerido é corroborado pela observação da razão das áreas de óxido fino e óxido espesso nas fitas recristalizadas, indicada na secção 7.1.

3.5 Recristalização Bifásica

Para aliar a vantagem de redução de espessura do processo STTRECH à qualidade das fitas recristalizadas em atmosfera inerte, implementou-se um processo em duas fases, consistindo a primeira numa recristalização por STTRECH em atmosfera oxidante seguida de uma segunda simples em atmosfera inerte. O processo é eficaz na remoção do oxigénio conforme evidenciado por espectroscopia de infravermelhos, devido ao elevado coeficiente de difusão do oxigénio no silício líquido.

Devido ao perfil de espessura da fita resultante da primeira fase do processo, a saber, com os bordos mais finos do que o centro, na segunda fase a zona inicia-se nos bordos e progride para o centro, ao contrário do que sucede em condições normais (cf. fig. 3.4). Como esta é uma fase de processamento em atmosfera inerte, aquela situação origina o imediato colapso da zona por recessão do fundido, como foi o caso na fita da fotografia 3.7, mesmo em condições estáticas. Assim é necessário o uso de dispositivos de blindagem do bordo para evitar a sua fusão, tarefa que é dificultada pela irregularidade característica deste nas fitas de STTRECH. A blindagem foi realizada por placas de Si e tubos de quartzo de pequeno diâmetro com uma fenda para encaixe no bordo. A presença da blindagem permite o aumento da potência para níveis ligeiramente superiores aos usuais, para a mesma largura e espessura de fita, o que tem a vantagem de originar uma zona com bordos paralelos, em vez da usual configuração elíptica, sem contudo aumentar excessivamente a largura da mesma, o que se reflecte num incremento da qualidade das fitas.

O processo é mais difícil de implementar do que o de STTRECH e menos eficiente pois demora mais de o dobro do tempo e consome energia e gás na mesma proporção. Além disso parece mais susceptível a problemas com tensões internas, possivelmente devido ao perfil de temperatura transversal mais desfavorável, resultante da presença da blindagem. Isto justifica a taxa de aproveitamento inferior, por fractura das fitas, nesta configuração.

3.6 Recristalização por STTRECH em Atmosfera Inerte (Deformação Plástica do Bordo)

Mais uma vez, com vista a reter as vantagens do processo STTRECH, sem as desvantagens do processo bifásico foi demonstrada uma alternativa, num único passo, em atmosfera inerte, por deformação plástica do bordo a alta temperatura. Como a zona não atinge o bordo $T_r \approx T_n$, verificando-se apenas uma ligeira variação na largura das fitas recristalizadas, que aumenta com T_r até valores da ordem de 2,5% para $T_r \cong 2{,}4$ em placas de 30 mm de largura (v. fig. 3.11).

O processo é dominado por problemas de controlo uma vez que, para taxas de deformação do bordo demasiado elevadas, a espessura deste reduz-se subitamente e, para o mesmo nível de potência, a zona alarga fundindo-o e originando o colapso da zona. É por isso importante manter a secção resistente dos 2 bordos igual e num valor pequeno, aproximadamente constante durante a recristalização, pelo que é essencial um controlo muito rigoroso da distância da zona aos bordos. Considerando

que a distribuição transversal de temperatura na fita muitas vezes é assimétrica, devido a desvios de focagem, sujidade nos espelhos ou posicionamento da placa, e atendendo a que a potência óptica deve variar durante a recristalização, devido à proximidade dos extremos da fita ou simplesmente a oscilações aleatórias na potência das lâmpadas, a manutenção da largura da zona constante é um verdadeiro exercício de coordenação óculo-manual do operador! Esta situação determina uma baixa reproductibilidade dos resultados e baixas velocidades de recristalização (< 6 $mm \cdot min^{-1}$), assim como o facto de todas as amostras realizadas terem terminado em ruptura das zonas. As áreas recristalizadas são também muito pequenas, < 3 cm^2 para valores de T_r típicos de 1,7 em placas de 30 mm de largura, todavia para T_r mais baixa as áreas recristalizadas foram até 10 cm^2. A espessura mínima conseguida foi 150 μm para T_r máxima de 2,4.

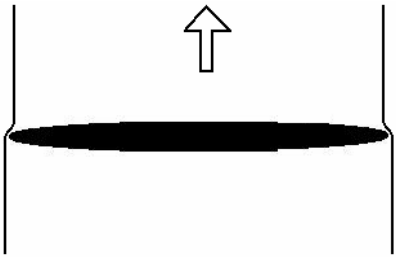


Figura 3.11 Forma da zona típica da técnica de STTRECH por deformação plástica do bordo. A redução de largura da fita recristalizada é muito pequena (exagerada na figura).

Para aliviar os problemas foi contemplada a automatização do processo de recristalização por um sistema de controlo com retroacção, no qual sensores de força nos bordos dariam informação ao controlador da potência das lâmpadas ou de um sistema óptico adicional, actuando de forma a manter a largura da zona constante e tão próxima quanto possível da largura da placa. Este sistema, no entanto, não veio a ser implementado, pelo que é o atrito no acoplamento do sistema de translação que mantém a força de deformação aproximadamente constante, para uma determinada taxa de STTRECH nominal T_n. Ou seja, sempre que a secção resistente nos bordos varia a razão de transmissão do movimento também varia, por deslizamento da correia de acoplamento. Isto, na prática, faz com que a taxa de deformação não seja contínua, alternando entre instantes de resistência e instantes de cedência conforme a actuação na potência das lâmpadas. Por outro lado T_n é sempre muito diferente da estabelecida pela razão das velocidades dos motores, originando alguma incerteza quanto às taxas de STTRECH reais T_r, que devem por isso, ser determinadas *a posteriori*, por medida das áreas recristalizadas, tendo em conta a duração do processo.

3.7 Recristalização por Zona Fundida Linear (Óptico-Resistiva)

Na recristalização pela técnica óptico-resistiva ou de Zona Fundida Linear, esta é realizada pelo efeito conjunto da concentração de radiação e de aquecimento resistivo da fita. A técnica permite realizar zonas muito finas (em geral < 1 mm) dependendo da potência resistiva, e com bordos aproximadamente paralelos (v. foto. 4.2). Apresenta, contudo, problemas particularmente complexos de estabilidade que são analisados com algum pormenor e muitos exemplos gráficos no relatório [6].

Neste caso a composição da atmosfera do forno é irrelevante do ponto de vista da estabilização do bordo uma vez que, devido às características particulares desta variante, o menisco nessa área encontra-se sempre suportado por pequenas placas de silício, de qualidade idêntica à da fita, ou de grafite, de qualidade espectroscópica (< 1 ppm de impurezas). A soldadura da fita recristalizada às placas de suporte constitui um sério problema, em particular na variante em que estas são de silício, visto que origina alguma acumulação de massa junto aos bordos que praticamente inviabiliza a remoção das placas sem fractura da fita. Isto deve-se também às elevadas tensões residuais induzidas pelo incremento no gradiente de temperatura transversal, devido à presença das placas de suporte. As placas de grafite, apesar do pequeno ângulo de contacto com o silício líquido (12º, [22]), são pouco molhadas pelo fundido o que permite a sua fácil remoção no final da recristalização. Têm contudo a desvantagem de contaminarem a fita com carbono.

Com placas de suporte de grafite é possível uma recristalização puramente resistiva em fitas estreitas, o que não sucede com placas de silício, nas quais só é possível recristalização com assistência óptica, devido aos diferentes perfis de temperatura impostos à fita. Em ambos os casos não foi possível efectuar STTRECH, por razões de estabilidade da zona. As áreas recristalizadas estão limitadas apenas pelo comprimento das placas de suporte, tendo-se conseguido até 8 cm^2 com suportes de grafite e 20 cm^2 com suportes de silício. As placas de suporte utilizadas têm uma espessura de cerca de 2,5 mm em ambos os casos e uma largura de 5 mm (grafite) e 10 mm (silício), no segundo caso a largura foi escolhida apenas por conveniência de montagem durante a fase de demonstração da técnica, sendo que deverá reduzir-se de forma a perturbar menos a distribuição de temperatura na fita.

3.8 Consumo Energético dos Processos

A potência necessária à realização da zona fundida depende fortemente das condições de focagem e estado de limpeza dos espelhos, não tendo sido observada uma dependência apreciável da composição da atmosfera. As superfícies reflectoras apresentam frequentemente depósitos de óxidos evaporados da zona que, caso se tornem muito espessos, podem mesmo inviabilizar a obtenção da zona fundida, pelo que é imprescindível a sua limpeza periódica. Esta situação origina pequenas variações da potência transferida para a fita entre experiências.

A potência óptica P_O apresenta, em primeira aproximação, uma dependência linear com a largura L e espessura e das fitas conforme mostra o gráfico 3.12, com os parâmetros dos ajustes dados pela tabela 3.1.

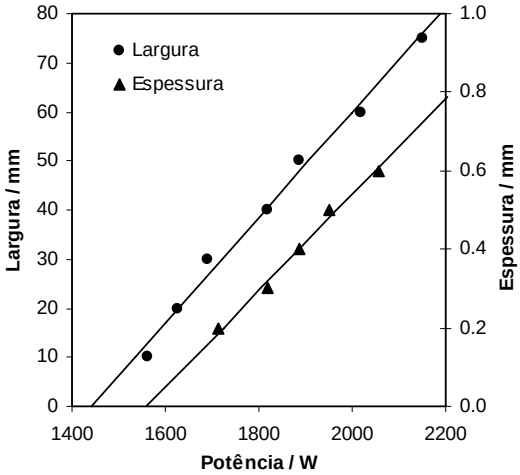


Figura 3.12 Variação da potência óptica com a largura e espessura das fitas.

$P_O(L;e) = P_0 + k_O(L;e)$	L	e
P_0 / kW	1,44	1,56
k / kW·m^{-1}	9,33	814

Tabela 3.1 Parâmetros para os ajustes lineares da potência óptica em função da largura e espessura.

Os resultados foram tomados em atmosfera oxidante a velocidade constante de 10 mm·min^{-1} (excepto para a fita de 75 mm de largura em que é 5 mm·min^{-1} devido a limitações de potência) para fitas em que um dos parâmetros (L, e) foi mantido constante, com valores de (30 mm, 350 μm). Nos ajustes verifica-se que as perdas internas P_0 diferem nas duas medidas

em aproximadamente 8%, o que pode dever-se ao estado de limpeza do espelhos.

Estes resultados permitem concluir que à potência nominal (2 kW) as máximas largura e espessura que é possível recristalizar são 60 mm e 540 μm respectivamente. Mais importante, que o acoplamento entre a fonte e a fita é muito ineficiente visto que apenas 22-28% da potência é efectivamente transferida para a fita, pelo que considera-se o valor 28% indicativo do rendimento global do presente sistema (cf. 30.6% para o sistema referido na sec. 2.1 [14]). Nas condições usuais (30 mm, 350 μm) a potência é praticamente insensível à velocidade de recristalização com valores de 1,7-1,9 kW, embora frequentemente seja necessário efectuar pequenos ajustes (~3,3%) de forma a manter a largura da zona aproximadamente constante devido à variação das condições térmicas ao longo do varrimento.

Para a variante óptico-resistiva a potência resistiva P_R é também uma função aproximadamente linear da largura e espessura da placa e apresenta uma dependência na potência óptica P_O que pode ajustar-se bem pela relação [6]

$$P_R = P_{Ro}\sqrt{1-\frac{P_O}{P_{Oo}}} \tag{3.7}$$

em que $P_{Ro}(L,e)$ é a potência para uma recristalização exclusivamente resistiva, e $P_{Oo}(L,e)$ a potência para uma recristalização exclusivamente óptica (v. tab. 3.1). A componente resistiva típica é de 0,2-0,3 kW com alguma variação (< 10%) durante a recristalização. Isto não contabilizando as perdas externas à cavidade óptica (que no presente sistema podem exceder 1 kW), uma vez que são susceptíveis de ser grandemente reduzidas pela escolha de uma fonte de alimentação mais adequada. Valores típicos para a potência total, isto é, óptica mais resistiva com com placas de (30 mm, 350 μm), são 1-1,4 kW decrescendo de acordo com a equação (3.7) até cerca de 0,35 kW para a situação exclusivamente resistiva. A razão típica entre potência óptica e resistiva é de 5,5-6,0. Isto é consequência de um melhor acoplamento com a fonte de potência da variante resistiva e de uma distribuição de temperatura bastante diferente relativamente à óptica (v. sec. 4.1). O método de aquecimento é neste caso muito mais localizado, pelo que a temperatura (absoluta) média da fita é cerca de 30% inferior. Atendendo a que as perdas (radiativas) variam com a 4ª potência da temperatura, a potência total dissipada é necessariamente muito inferior. No entanto isto, na prática, não se traduz num menor consumo energético devido a que a velocidade de recristalização também diminui fortemente à medida que a componente óptica decresce, como mostra a tabela 3.2.

Potência Óptica / W	700	1000	1200
Velocidade / mm·min^{-1}	7,5	10	12,5

Tabela 3.2 Variação da velocidade de recristalização na configuração de bordos suportados por placas de silício, em função da potência óptica.

O consumo energético por unidade de área recristalizada (exceptuando os períodos transientes) é

$$E = \frac{P_T}{LV} \tag{3.8}$$

com P_T a potência total utilizada, L a largura da fita e V a velocidade de recristalização (na variante bifásica $V_{eq}^{-1} = V_1^{-1} + V_2^{-1}$ com V_1 e V_2 as velocidades das passagens). O efeito da espessura das fitas é implícito, uma vez que a potência aumenta e a velocidade diminui com a espessura. A tabela 3.3 baseada nos resultados experimentais e, a título de comparação, nos resultados de outras técnicas de cristalização, apresenta parâmetros característicos dos diversos processos [23]. No caso das técnicas FZ e CZ, visto não produzirem directamente fitas, o parâmetro largura deve entender-se como o diâmetro dos cristais e, neste caso tal como no da técnica de Bridgman, os valores para o consumo energético já estão normalizados para as taxas de aproveitamento de material (embora não incluam energia da operação de corte – que é relativamente insignificante). Todos os resultados referem-se a fitas com espessura de 300-350 μm (densidade do Si a 298ºC: 2329 kgm^{-3} [24]). Os consumos energéticos e volumes de produção (taxas de geração de área) apresentados devem entender-se como os obtidos nas condições mais favoráveis, ou seja a velocidade elevada.

Técnica	**Largura mm**	**Velocidade mm·min^{-1}**	**Área m^{2}h^{-1}**	**Energia kWh·m^{-2}**
Float Zone	150	2-4	3,33	36
Czochralski	150	0,6-1,2	1,25	21
Bridgman	-	0,1-0,6	2,92	9
EFG	800	15-20	0,96	20
S-R	80	12-20	0,10	55
D-Web	50	12-20	0,06	200
STTRECH Simples	50	10-45	0,14	13
STTRECH por Def. Plástica	50	1-6	0,02	106
Recristalização Simples	50	10-25	0,08	25
Recristalização Bifásica	50	10-45	0,07	26
Recristalização Resistiva (Grafite)	30	1-5	0,01	39
Recristalização Óptico - Resistiva	50	5-13	0,04	37

Tabela 3.3 Comparação do volume de produção e consumo energético de diversas técnicas de crescimento de cristais.

Da tabela pode observar-se que a variante de STTRECH simples apresenta um valor de consumo energético particularmente baixo devido à alta velocidade possível em fitas finas, todavia na prática estas velocidades resultam em excessiva deformação plástica pelo que dificilmente serão utilizáveis. Dado que as velocidades máximas estão limitadas a valores próximos de 20 $mm \cdot min^{-1}$, por razões de qualidade, o aumento do volume de fita produzido depende do incremento da largura desta, tal como sucedeu na técnica EFG, ou do crescimento de múltiplas fitas em cada forno. A segunda possibilidade resulta também numa redução sensível do consumo energético, embora à custa de um acréscimo de complexidade, devido à maior dificuldade de controlo do processo. Ainda assim pode constatar-se que o consumo energético nas técnicas de fitas é bastante superior ao que é possível pela técnica de Bridgman (lingotes policristalinos), actualmente a mais popular, e o volume produzido por forno, à excepção da técnica EFG, é 30-50 vezes menor.

O presente forno não foi concebido primariamente para ser energéticamente eficiente mas sim para ser uma plataforma versátil de implementação de diversas variantes de ZMR. Um forno optimizado para alguma das variantes, teria certamente um volume interno muito inferior, comportaria elementos de isolamento, espelhamento das superfícies laterais etc., pelo que seriam expectáveis reduções dos consumos energéticos provavelmente até 50%. Todavia a necessidade de redução das tensões induzidas obrigará, à semelhança do que sucedeu no percurso evolutivo de outras técnicas de fitas, à modulação do perfil de temperatura, para o que são necessários dispositivos de blindagem e/ou aquecimento adicionais, o que acarretará um inevitável acréscimo do consumo energético. Desta forma as expectativas de redução do consumo poderão não vir a concretizar-se.

3.9 Referências

[1] A.M. Vallêra, J.M. Serra, *Silicon ribbons with the STTRECH process: Fist results*, Technical Digest of the 5th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, International PVSEC-5, Japan, 1990.

[2] J.M. Serra, A.M. Vallêra, *Recent results in optical processing of silicon sheet*, The conference record of the 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1990, p. 615.

[3] W.G. Pfann, *Zone Melting*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, USA, 1966, p. 101.

[4] W.H. Kuhlmann-Schäfer, *Zone melting process*, United States Patent Nº 3960511, June 1, 1976.

[5] T. Wolfgang, German Patent Nº DE4122397, Jan. 7, 1993.

[6] J.C. Henriques, *Estudo de um Processo de Cristalização de Fitas de Silício por Zona Fundida Linear*, Relatório de trabalho de doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2002.

[7] D. Dutartre, *In situ observation of zone melting of si films on patterned SiO_2*, Appl. Phys. Lett **48**, 5, (1986).

[8] Y.A. Tatarchenko, *Shaped Crystal Growth*, Klumer Academic Publishers, The Netherlands, 1993.

[9] T.F. Ciszek, *Silicon for solar cells*, Crystal Growth of Electronic Materials, Edited by E. Kaldis, Elsevier Science Publishers, 1985.

[10] M.J. Jaycock e G.D. Parfitt, *Chemistry of Interfaces*, Ellis Horwood Limited (Wiley), U.K., 1981.

[11] J.C. Brice e M.R. Brozel, *Melting points of Si*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 155.

[12] S.C. Hardy e M.R. Brozel, *Surface tension of liquid Si*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 170.

[13] J.M.A. Serra, *Estudo de um Processo de Preparação de Fitas de Silício para Aplicação Fotovoltaica*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 1995.

[14] P.W. Mertens, *Zone melting recrystallization of silicon films on amorphous substrates for silicon-on-insulator applications*, Katholieke Universiteit Leuven, Fakulteit Toegepaste Wetenschappen, Departement Elektrotechnik, IMEC, Belgica, 1991.

[15] S.P. Nikanorov, P.I. Antonov, *Growth and properties of shaped crystals,* J. Crystal Growth **82**, (1982) 242.

[16] W.G. Pfann, *Zone Melting*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, USA, 1966.

[17] Y. Kawama et al., *In-Situ control in zone-melting recrystallization process for formation of high-quality thin film polycrystalline Si*, The conference record of the 25th IEEE Photovoltaic Conference Specialists, 1996, p. 481.

[18] M. Robinson et al., *Large Area Recrystallization of polisilicon with tungsten halogen lamps*, J. Crystal Growth **63** (1983) 484.

[19] W.M. Bullis, H.R. Huff, *Silicon for microelectronics*, The Encyclopedia of Advanced Materials, Edited by D. Bloor, R.J. Brook, M.C. Flemngs e S. Mahajan, Pergamon, UK, 1994, p. 2478.

[20] T. Suzuki et al., *Process for solidification in a magnetic field with a D.C. heater,* United States Patent Nº 4619730, Oct. 28, 1986.

[21] Michael Schmela, *In the name of Bayer*, Photon International, 2/2001.

[22] T.F. Ciszek, *The growth of silicon ribbons for photovoltaics by edge-suported pulling (ESP)*, Silicon Processing for Photovoltaics I, Ed. by C.P. Khattak & K.V. Ravi, Elsevier Science Publishers, 1985.

[23] NREL Silicon Materials Research, 01/12/99, . URL: http://www.nrel.gov/silicon/index.html.

[24] Y. Okada, *Diamond cubic Si: Structure, lattice parameter and density*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 95.

4. Distribuição de Temperatura e Efeitos na Zona Fundida

A determinação da distribuição de temperatura na fita é analiticamente complicada devido à complexidade da geometria e do processo, bem como ao facto de uma série de parâmetros indispensáveis ao cálculo serem funções da temperatura (e.g. coeficiente de convecção, condutividade térmica, emissividade, coeficiente de absorção) e do estado da superfície, (e.g. rugosidade, reflectividade variável devido à presença de uma camada de óxido), variando por isso de ponto para ponto da fita. Assim só em condições idealizadas será possível achar soluções analíticas para o problema, no entanto soluções numéricas aproximadas foram encontradas por vários investigadores para sistemas ópticos semelhantes ao actual tendo esses modelos sido satisfatoriamente validados pelos resultados experimentais [1, 2]. Neste capítulo são apresentados resultados de medidas do perfil de temperatura no presente sistema e efeitos deste na velocidade máxima de recristalização. Mostra-se que em regimes operacionais limites ocorrem instabilidades da interface sólido-líquido que condicionam a qualidade das fitas produzidas. Apresentam-se, também, resultados relativos aos períodos transientes dos processos.

4.1 Perfil de Temperatura

As distribuições de temperatura apresentadas neste capítulo foram determinadas experimentalmente por varrimento da ponta de um termopar coaxial tipo K (Ni-NiCr), sobre amostras com $100 \times 30 \times 0{,}35$ mm^3 seguras por uma das extremidades e simplesmente apoiadas num batente na extremidade oposta. As medidas foram efectuadas à taxa de 1 leitura a cada 37 s (1,25 mm) correspondente a uma velocidade de varrimento de 2 mm $\cdot$min^{-1}, de forma a estarem a cada instante próximas das condições de equilíbrio.

Este método tem manifestamente alguns problemas, a começar pelo facto de que os valores medidos podem não corresponder à temperatura efectiva no ponto, devido um deficiente acoplamento térmico entre a ponta do termopar e a amostra, e ao aquecimento directo (radiativo) desta no interior da cavidade. Estes problemas, no entanto parecem incontornáveis uma vez que, para conseguir uma baixa resistência térmica seria necessário perturbar significativamente o sistema – colando o termopar à amostra e blindando-o da radiação directa. Embora os valores assim obtidos sejam mais próximos da temperatura no ponto, estes têm pouca relação com os seus homólogos em condições de operação reais, uma vez que as medidas não estão a ser realizadas no *mesmo* sistema. Na verdade pode constatar-se que, mesmo com a perturbação mínima da ponta do termopar simplesmente apoiada na amostra, a forma da zona é alterada (solidificação local do bordo) devido à aproximação do mesmo. Assim a configuração escolhida, sendo mais próxima das condições usuais de operação, parece ser a que menos perturba o sistema. Foram também dificuldades desta natureza que determinaram o facto de todo o trabalho experimental ter sido realizado sem medidas directas da temperatura da fita, pelo que parâmetros de controle, como as taxas de aquecimento, foram determinados empiricamente.

Outro problema é o facto do termopar não ser do tipo mais adequado para o efeito, tendo sido utilizado devido à indisponibilidade de um termopar de platina. O termopar do tipo K tem uma temperatura máxima de operação tabelada de 1370ºC, com um erro máximo de 0,75% (o que à temperatura de fusão do Si, 1414ºC, é 11ºC) [3]. Todavia foram medidos valores (no fundido) até um máximo absoluto correspondente (segundo um ajuste linear) a aproximadamente 1400ºC ou seja apenas 14ºC abaixo do ponto de fusão do silício. Esta pequena diferença não é, no entanto, típica das condições de medida usuais em que os valores obtidos junto à interface sólido-líquido são 125-370ºC abaixo da temperatura de fusão. As maiores diferenças ocorrem nas variantes de baixa potência óptica, sobretudo nas óptico-resistivas, e devem-se certamente à ausência de aquecimento óptico directo do termopar

assim como ao gradiente de temperatura muito acentuado na referida área. De mencionar ainda que os erros absolutos na medida da temperatura não afectam significativamente a forma da distribuição. No entanto, no que toca a estabelecer valores rigorosos para a temperatura e respectivas derivadas (v. secs. 4.3, 5.1), reconhece-se a necessidade de medidas mais precisas do que as realizadas.

O gráfico 4.1 apresenta os perfis de temperatura para as várias técnicas de recristalização. Os valores obtidos foram calibrados pela medida junto ao bordo da zona, com factores de normalização de 1,096 para a variante óptica (P_l = 1700 W), 1,257 para a variante óptico-resistiva (P_l = 900 W) e 1,353 para a variante resistiva (P_l = 0 W). A temperatura no centro da zona fundida foi estimada da condição de equilíbrio da interface (v. sec. 4.3). O perfil exclusivamente resistivo é bem aproximado por uma função simples do tipo hiperbólico como pode constatar-se do gráfico (cf. [4]).

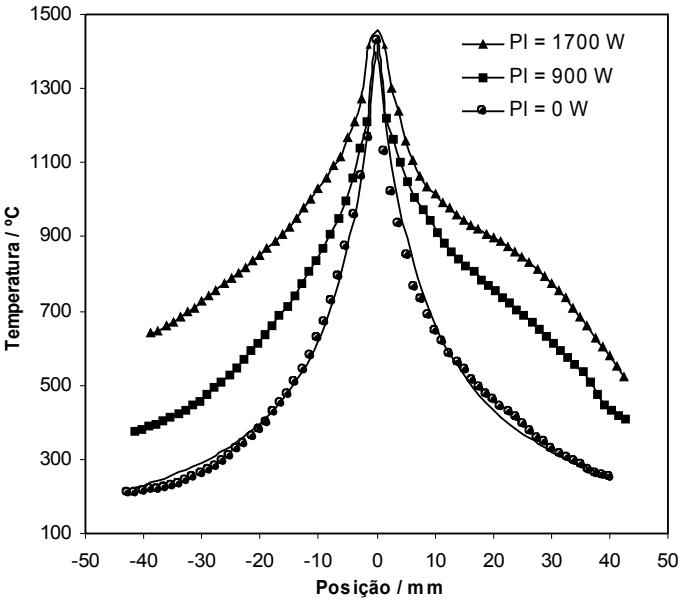


Figura 4.1 Perfis de temperatura nas fitas para diversas variantes de recristalização. A parte superior da fita corresponde à abcissa positiva. Repare-se que a largura da zona fundida é muito maior para a zona óptica (~2,5 mm) do que para as óptico-resistivas (0,35-0,75 mm).

Verificou-se que o perfil de temperatura ao longo do centro e do bordo da fita é idêntico, podendo inferir-se do gráfico 4.16 um gradiente transversal médio na região do foco das zonas ópticas de 9ºCmm^{-1}, enquanto que para as resistivas é de quase 30ºCmm^{-1}, imediatamente antes da fusão do bordo.

A composição da atmosfera não parece influir significativamente nos perfis medidos, apesar das diferentes características de absorção, emissividade e reflectividade das amostras. Observa-se sistematicamente uma assimetria na distribuição, com a parte superior da fita a apresentar temperaturas mais elevadas do que a parte inferior. Este efeito deve-se certamente às correntes de convecção e pode depreender-se também da observação dos contornos de oxidação (v. sec. 4.2). A presença da mandíbula na extremidade superior acentua o efeito, uma vez que se encontra normalmente a temperatura elevada e tem uma grande capacidade térmica, reduzindo assim as perdas por condução da fita. A mandíbula inferior, embora exposta à mesma intensidade de radiação, não é tão aquecida pelas correntes de convecção pelo que geralmente encontra-se a uma temperatura bastante inferior.

4.2 Isotérmicas de Oxidação

A reflectividade de uma placa, na qual foi depositado um filme transparente (neste caso óxido) com um índice de refracção e espessura bem definidos, é máxima para comprimentos de onda discretos, obedecendo à condição de Bragg. Assim, em cada ponto, o comprimento de onda predominantemente reflectido dá indicação da espessura do filme de óxido nesse ponto. A observação das cores da amostra e comparação com uma tabela normalizada permite inferir o valor da espessura do filme e a partir desta, conhecendo o tempo de oxidação, obter a temperatura a que o ponto em questão esteve. Alternativamente pode efectuar-se um ataque químico para remover localmente a camada de óxido (através de uma máscara) e medir directamente a sua espessura (num perfilómetro). O cálculo baseia-se num modelo estabelecido para a cinética de crescimento de filmes de óxido na superfície do silício. A dedução do modelo assim como tabelas de cores e gráficos de espessuras para oxidação seca e húmida nas faces {111} e {100} do silício podem encontrar-se nas referências [5, 6, 7].

Do ponto de vista experimental não se põe qualquer problema na delineação das isotérmicas a partir das bandas de oxidação, no entanto a determinação de temperaturas absolutas por este método, quando realizado manualmente pelo método da observação das cores, parece impreciso e subjectivo, devido à largura das bandas e sobretudo à indefinição das cores (em particular das transições). Por outro lado, em materiais policristalinos diferentes grãos podem apresentar diferentes cores, para a mesma temperatura e tempo de oxidação, uma vez que as taxas de oxidação são cerca de 68% maiores para as faces {111} do que para as {100} do silício.

Tendo em conta as referidas limitações, a observação dos contornos de oxidação na proximidade da zona (até 30 mm do bordo desta) está, no essencial, em razoável acordo com os perfis de temperatura obtidos,

permitindo inferir os gradientes de temperatura longitudinal e transversal. A assimetria no perfil longitudinal, referida anteriormente, e a curvatura no perfil transversal, que se acentua com a distância ao bordo da zona, são prontamente observados. As correntes de convecção que contribuem para as assimetrias, constituem também o veículo de transporte de partículas de óxidos voláteis da superfície e bordos da zona para a parte superior da fita e dos espelhos. A região imediatamente adjacente ao bordo da zona encontra-se frequentemente despida destas partículas óxidas, mas a sua acumulação noutras partes da amostra (por vezes sob forma filamentar – v. foto. 4.2) e do espelho, altera a distribuição de radiação na cavidade, e as características de absorção da amostra.

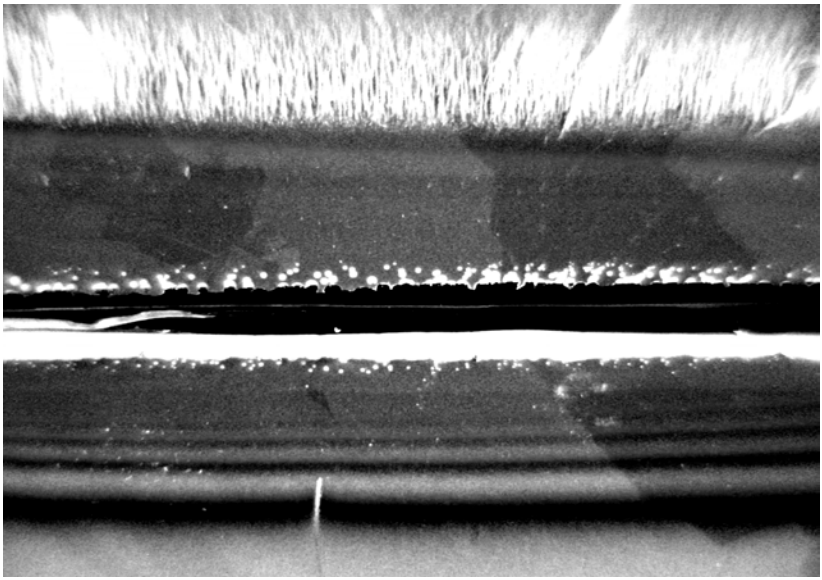


Figura 4.2 Zona óptico-resistiva com cerca de 0,7 mm de largura mostrando bordos aproximadamente paralelos e bandas de oxidação com formações de óxidos filamentares na região superior. Repare-se na maior largura das bandas no grão (mais escuro) do lado direito, provavelmente com uma orientação cristalográfica mais favorável.

4.3 Velocidade de Cristalização

Em qualquer sistema de cristalização o balanço de energia na interface sólido-líquido determina a posição de equilíbrio desta. Assim, para a velocidade de avanço da interface **V**, os gradientes de temperatura devem ser tais que

$$\mathbf{V} = \frac{k_l \nabla T_l - k_s \nabla T_s}{\Delta H} \qquad (4.1)$$

com o índice s relativo ao sólido e l relativo ao líquido, k_i as condutividades térmicas à temperatura de fusão ($k_s \cong 22$ $Wm^{-1}K^{-1}$, $k_l \cong 56$-67 $Wm^{-1}K^{-1}$), ∇T_i os gradientes de temperatura na vizinhança da interface (no líquido a camada limite térmica) e ΔH a entalpia de fusão por unidade de volume ($\Delta H \cong 4{,}2$ GJm^{-3}) [8, 9, 10, 11, 12]. Deve notar-se da equação (4.1) que a velocidade de avanço da interface não tem necessariamente a mesma direcção da velocidade crescimento de uma fita, depende da direcção dos gradientes impostos na mesma. Casos há em que a velocidade de extracção é praticamente perpendicular aos gradientes de temperatura, como nas técnicas horizontais de crescimento de fitas (e.g. RGS – *Ribbon Growth on Substrate*), nas quais a velocidade de extracção não está, na prática, limitada por aqueles gradientes.

Nas técnicas de crescimento vertical a condição de equilíbrio estático ($V = 0$) exige que $k_l \nabla T_l = k_s \nabla T_s$, o que permite estimar o grau de sobreaquecimento do líquido na parte central da zona (na aproximação de líquido quiescente), a partir do gradiente de temperatura no sólido. Tomando um valor médio para k_i, o gradiente no líquido deverá ser uns 36% do gradiente no sólido. Assim, para uma zona óptica típica de 2,5 mm de largura e um gradiente no sólido de -100 Kmm^{-1}, o centro da zona deverá estar sobreaquecido de 45 K, o que é um valor consideravelmente superior aos 3,7-10 K referidos para a técnica de CZ, mas compreensível devido ao gradiente de temperatura no sólido muito mais elevado nas técnicas de crescimento de fitas [1, 13].

Da equação (4.1) infere-se também que a velocidade máxima ocorre quando o gradiente no líquido é $\nabla T_l = 0$, uma vez que não pode ser negativo. Com base nesta hipótese, tratando o problema numa aproximação unidimensional e considerando que ∇T_s depende apenas de perdas radiativas (despreza-se a convecção e condução para as mandíbulas, muito longe da interface de solidificação), Ciszek obteve

$$V_{Max} = k\sqrt{w^{-1} + t^{-1}} \quad \text{com} \quad k = \frac{\sqrt{\sigma \varepsilon k_s T_f^5}}{\Delta H} \qquad (4.2)$$

w é a largura da fita e t a sua espessura, σ a constante de Stefan-Boltzmann, ε a emissividade e T_f a temperatura de fusão (1687 K) pelo que $k \cong 2{,}5 \cdot 10^{-5}$ $m^{3/2}s^{-1}$ [14]. Para $w >> t$ é evidente que V_{Max} é praticamente independente da largura, no entanto depende fortemente da espessura,

aumentando de cerca de 70 $mm \cdot min^{-1}$ com t = 450 μm para o dobro deste valor com t = 100 μm. Este resultado é, todavia, assumidamente sobrestimado de um factor próximo de 3, principalmente devido à hipótese do fundido isotérmico, conforme constatado pelo referido autor e pelos presentes resultados experimentais.

O gradiente de temperatura nas fitas, no presente sistema, depende muito da qualidade do foco e das condições de limpeza dos espelhos. A assimetria na distribuição de temperatura longitudinal referida na secção 4.1 parece não afectar significativamente o gradiente junto ao bordo da zona, visto não se observarem diferenças apreciáveis ao nível da velocidade de recristalização ou da morfologia das fitas, com a direcção do varrimento da zona. Os valores determinados especificamente para os perfis apresentados no gráfico 4.1 são de 80-100 Kmm^{-1} para a variante óptica, cerca de 160 Kmm^{-1} para a variante óptico-resistiva e 250-350 Kmm^{-1} para a variante resistiva.

As velocidades máximas conseguidas para zonas ópticas de 25-30 $mm \cdot min^{-1}$ estão de acordo com o valor calculado pela equação (4.1). Estes resultados foram obtidos para fitas de até 50 mm de largura, para fitas mais largas a velocidade deve descer para 20 $mm \cdot min^{-1}$ (60 mm de largura) e para 5 $mm \cdot min^{-1}$ (75 mm de largura), devido ao gradiente de temperatura transversal. A espessura em todos os casos foi de cerca de 350 μm, para espessuras inferiores, como no caso das fitas de STTRECH, a velocidade pode aumentar até 45 $mm \cdot min^{-1}$ (100 μm), confirmando assim o modelo de Ciszek relativamente à dependência na espessura, embora com um valor da constante k de 1/3 do da equação (4.2).

Para a variante óptico-resistiva, com bordos suportados por placas de silício, conseguiram-se velocidades até 12,5 $mm \cdot min^{-1}$ (v. tab. 3.2) e para a variante exclusivamente resistiva, com bordos suportados por placas de grafite, até 5,5 $mm \cdot min^{-1}$, embora neste caso não tenha sido procurado o valor limite para este parâmetro. A vantagem dos gradientes térmicos mais elevados nas variantes óptico-resistivas não é portanto aproveitada, nem parece susceptível de vir a sê-lo, a avaliar pelos resultados típicos do presente trabalho e de outros métodos de cristalização de fitas de silício (v. sec. 1.6). Isto deve-se a que, associadas a estes gradientes, estão normalmente elevadas tensões internas nas fitas produzidas e deformação plástica das mesmas, como se discute na secção 5.1.

Por razões de estabilidade e qualidade do material obtido, tanto ao nível da deformação plástica como da dimensão do grão, as velocidades típicas de operação são, em geral, inferiores aos valores referidos acima. Assim, para zonas ópticas são de 10-20 $mm \cdot min^{-1}$, para zonas óptico-resistivas com placas de suporte de silício de 10 $mm \cdot min^{-1}$ e para resistivas com placas de suporte de grafite de 3 $mm \cdot min^{-1}$.

4.4 Efeitos da Velocidade na Forma da Zona

Em condições estáticas a zona (óptica ou óptico-resistiva) está centrada no foco das lâmpadas. Em condições dinâmicas o perfil de temperatura na fita altera-se ligeiramente, pelo que a zona afasta-se da sua anterior posição de equilíbrio e as interfaces sólido-líquido deformam-se, tanto mais quanto maior a velocidade. Quando o varrimento cessa, a zona deriva, com uma constante de tempo própria, dependente dos gradientes térmicos impostos, à sua posição de equilíbrio, no centro óptico do forno. A figura 4.3 mostra a forma da zona para várias velocidades de varrimento (a transição entre os regimes é contínua). Para uma fita de secção 30×0.35 mm^2, à velocidade $V_0 < 5$ mm·min^{-1} a forma da zona é praticamente igual à da situação estática. À velocidade $V_1 \sim$ 10-20 mm·min^{-1} a curvatura da interface de fusão diminui e a da interface de solidificação aumenta. À velocidade $V_2 \sim 25$ mm·min^{-1} parece atingir-se o limite de transição para fusão superficial nos bordos. Para $V_3 > 40$ mm·min^{-1} observa-se uma forte deformação da interface de solidificação.

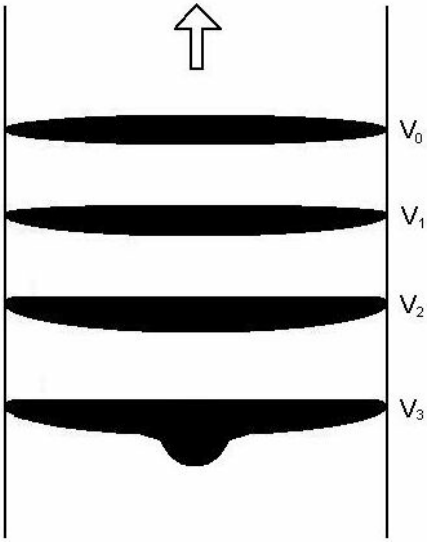


Figura 4.3 Variação da forma da zona com a velocidade de recristalização. A seta indica sentido do movimento da zona relativamente à placa, pelo que a interface de solidificação é a inferior.

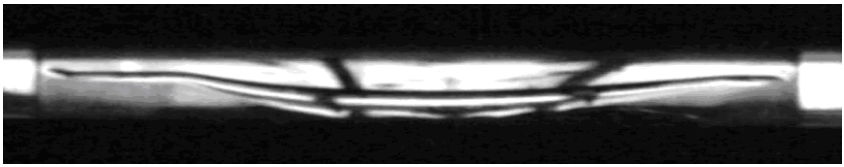


Figura 4.4 Efeito da velocidade na contorno da zona. Fusão superficial nos bordos e acumulação de massa no centro da fita.

Nas recristalizações ópticas a temperatura mais alta do sistema ocorre no centro da zona à superfície do líquido, visto que o aquecimento é externo, e a temperatura mais baixa ocorre junto às interfaces sólido-líquido internas (ligeiramente sobrearrefecidas). Para um dada potência óptica, à medida que a velocidade aumenta a interface de fusão tem menos tempo para receber a energia correspondente ao calor específico mais o calor latente do silício, e a interface de solidificação tem menos tempo para dissipa-la, de forma a manterem as suas posições, pelo que a primeira tende manter-se sólida e a segunda líquida. Por esta razão a curvatura da interface de fusão diminui e a da interface de solidificação aumenta. Para velocidades muito elevadas, esta deficiência de potência resulta mesmo na extinção da zona na parte interna da fita ou seja, passa a ter-se fusão superficial. O fenómeno começa normalmente pelos bordos da fita visto que dissipam energia mais rapidamente que o centro, o que resulta no aumento da largura da zona no centro e diminuição nos bordos.

A figura 4.5 mostra a evolução da forma da interface para a técnica de recristalização por zona flutuante (FZ), também aplicável à presente situação, e inclui informação sobre os principais padrões de circulação convectiva característicos da zona, que influenciam a forma das interfaces por gerarem oscilações periódicas e locais da sua temperatura. A convecção termocapilar ou de Marangoni à superfície é dominante em sistemas, como o presente, com zonas de pequena dimensão estabilizadas pela tensão superficial. A forte diminuição da tensão superficial com a temperatura (v. eq. 3.3) origina uma corrente das superfícies mais quentes no centro da zona para as interfaces sólidas. Uma estimativa para a técnica EFG indica que a velocidade do movimento termocapilar (no menisco) é umas 100 vezes a taxa de crescimento do cristal [12]. Estas correntes foram também observadas no presente sistema através de um sistema de ampliação óptico, sobretudo nas zonas mais estreitas (óptico-resistivas), pelos movimentos de pequenas partículas de óxido na superfície. Para a convecção livre as velocidades características são mais baixas, da ordem de 5-10 mms^{-1} na técnica de Czochralski (CZ) e um pouco superiores na técnica FZ, devido aos gradientes de temperatura mais elevados no fundido [13, 15, 16].

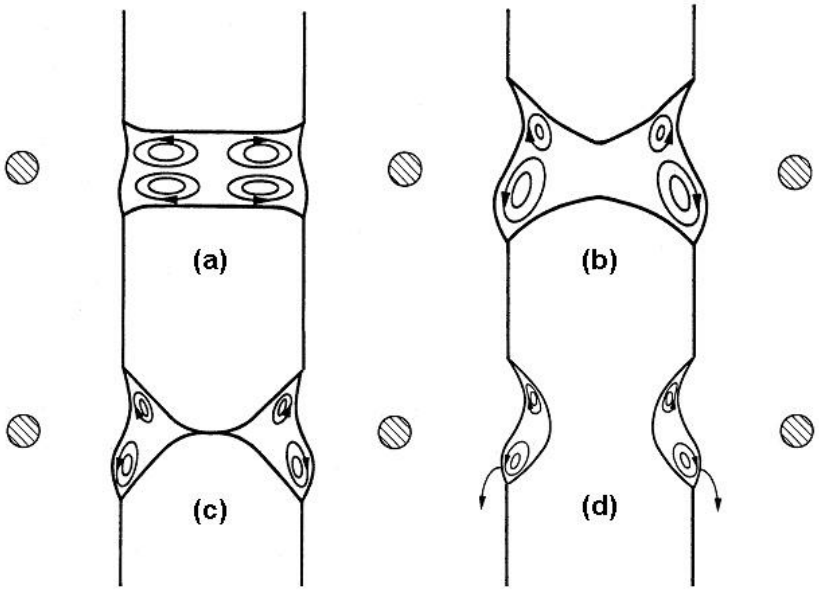


Figura 4.5 Variação da interface sólido-líquido (de perfil) com o acréscimo da velocidade ou decréscimo da potência aplicada. As curvaturas acentuam-se até à situação de fusão superficial (d), na qual ocorre perda de confinamento do líquido. Podem observar-se as correntes de convecção livre (a) e de Marangoni (termocapilares) em (b,c,d). Adaptado da referência [17].

Na situação de fusão superficial, ao contrário da de fusão total, o líquido não está confinado ao espaço entre a parte superior e inferior da placa, tendendo por isso a minimizar a sua energia livre de superfície por agregação num pequeno volume. Numa fita vertical este mecanismo é auxiliado pela gravidade, pelo que observa-se transporte de massa da área dos bordos para o centro da fita e (especialmente no caso de atmosfera inerte) do início da área recristalizada para o final (v. fotos. 4.6). Nos casos mais severos, este efeito pode mesmo originar rupturas junto aos bordos acompanhadas de curiosas formações, do tipo dendritico, como as das fotografias 4.7. A tabela 4.1 mostra os resultados para a espessura média, no centro e no bordo das amostras das fotografias 4.6, recristalizadas (superficialmente) em diferentes atmosferas a 120 $mm \cdot min^{-1}$.

Atmosfera	Inicial	Centro	Bordo
Inerte	0,45	0,70	0,35
Oxidante	0,45	0,64	0,41

Tabela 4.1 Variação da espessura (em mm) com a posição em fitas recristalizadas a 120 $mm \cdot min^{-1}$.

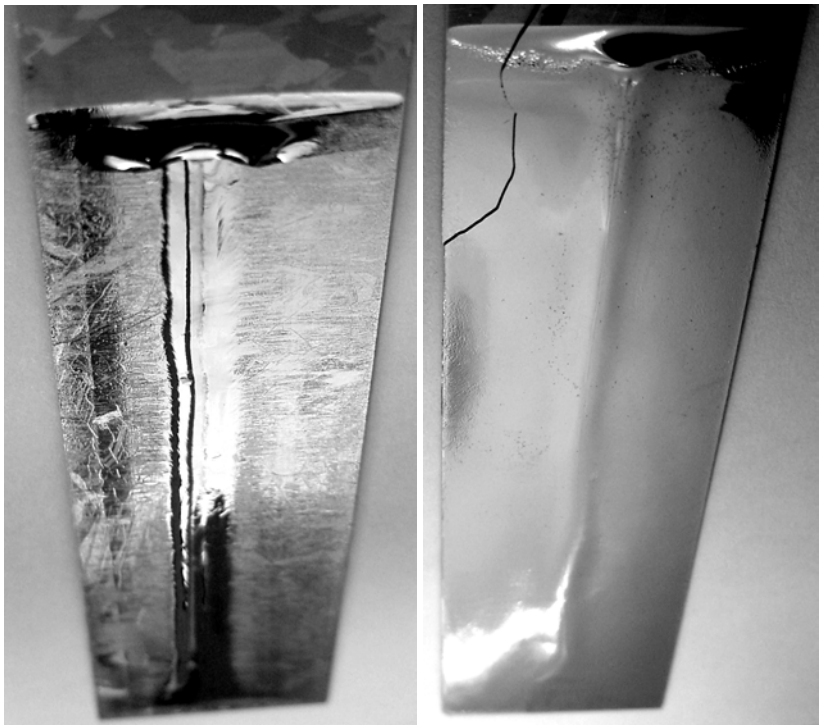


Figura 4.6 Amostras com 30 mm de largura recristalizadas a 120 mm·min^{-1} em árgon (à esquerda) e oxigénio (à direita), no segundo caso com um pequena fractura originada junto à mandíbula. A direcção de varrimento da zona foi da parte inferior para a superior.

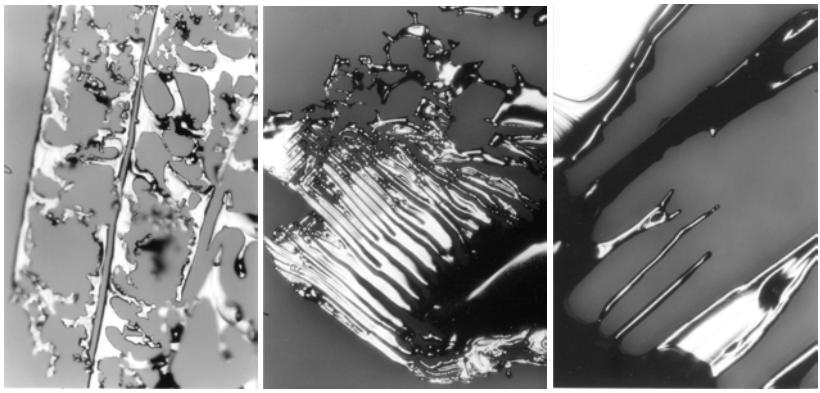


Figura 4.7 Estruturas originadas nos bordos das rupturas. Estas surgem junto aos bordos das placas, nas áreas onde houve maior extracção de massa para o centro das mesmas (cf. fig. 4.6). A fotografia da direita apresenta um pormenor diferente da fotografia central. Área da fotografia à esquerda: 1,3 $\times$ 0,86 mm^2; área da fotografia ao centro 0,28 $\times$ 0,22 mm^2; área da fotografia à direita 1,26 $\times$ 0,87 mm^2.

Quanto ao transporte de massa longitudinal (cf. sec. 6.2) observou-se, na amostra recristalizada em atmosfera inerte, que a espessura ao centro aumenta de 0,66 mm na parte inicial para 0,75 mm na parte final em apenas cerca de 100 mm. No mesmo comprimento o bordo diminui de 0,41 mm na parte inicial para 0,30 mm no final. A camada de óxido em atmosfera oxidante atenua ligeiramente o efeito de transporte de massa e dá um aspecto mais suave à superfície da fita.

A falta de uniformidade na espessura da zona, mesmo em condições estáticas, foi também referida na secção 3.4 a respeito da variante de STTRECH, como sendo devida à forma da zona ausência de bordos sólidos. A fita tende a ter uma secção transversal semelhante à da interface de solidificação da zona. Nesta secção, contudo, isto é principalmente o efeito de uma instabilidade cinética que se acentua continuamente com a velocidade de recristalização. Este efeito, assim como as tensões internas, origina uma forte tendência para deformação plástica e susceptibilidade de fractura, constituindo um limite prático à taxa de crescimento, sobretudo no caso de fitas finas e largas (v. sec. 5.3), tal como foi constatado noutras técnicas de geração de fitas [18].

A velocidade elevada tem também efeitos claros ao nível da estrutura de grão, reduzindo o seu tamanho médio e, no caso particular de fusão superficial, originando uma microestrutura semelhante à da placa original, com os novos grãos a crescer sobre os subjacentes, perpendicularmente à direcção de varrimento da zona.

4.5 Instabilidades da Interface Sólido-Líquido: Facetas

Um instabilidade característica da zona fundida, só observada em condições de fusão superficial, é a decomposição da interface sólido-líquido numa estrutura facetada (tipo dente-de-serra). Este fenómeno é também característico da recristalização óptica de filmes depositados sobre substratos, como em estruturas SOI (S*ilicon-On-Insulator*), tendo sido observado por muitos outros investigadores [19, 20, 21, 22]. Contudo na presente técnica as facetas foram observadas na interface de fusão e não, como é usual nos outros casos relatados, na interface de solidificação. No entanto a formação de estrias (cf. figs. 4.14, 7.14) no material recristalizado, que sugerem sub-fronteiras de grão (cf. sec. 7.4), indica a possibilidade de perturbação da interface de solidificação, não visível apenas por falta de contraste na interface da zona líquida com o sólido de alta reflectividade já recristalizado.

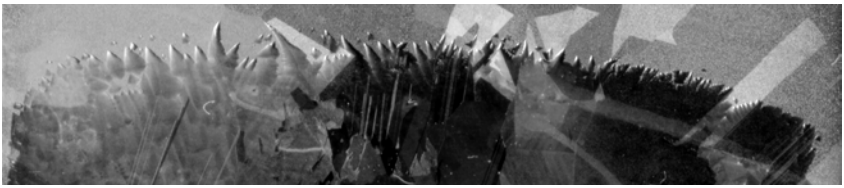


Figura 4.8 Interface sólido-líquido facetada numa amostra com 30 mm de largura, recristalizada em atmosfera oxidante a 20 mm·min^{-1} com baixa potência óptica. Na figura a zona avançou de baixo para cima deixando o material na parte superior (com diferente textura) não recristalizado.

Figura 4.9 Aspecto das facetas da interface de fusão numa amostra recristalizada em atmosfera oxidante a 10 mm·min^{-1} com baixa potência óptica (área recristalizada mais clara). Amplitude de cerca de 600 μm e período com metade deste valor. Área da fotografia: 1,32 × 0,87 mm^2.

O parâmetro que determina o aparecimento da instabilidade, segundo a referência [1], é a energia dissipada por unidade de área da fita

$$E = \frac{e_s - e_l}{R_l - R_s} \sigma \, T_f^4 \qquad (4.3)$$

com e_i e R_i respectivamente a emissividade e reflectividade do sólido e líquido (índices s e l), T_f a temperatura de fusão (1687K) e σ a constante de Stefan-Boltzmann. Se a energia dissipada for superior a E, o sistema compensa apenas parcialmente as suas perdas, pelo que estão criadas

condições para o aparecimento de facetas. Tomando os valores da tabela 4.2 para os parâmetros da formula obtém-se E = 49 Wcm^{-2} para atmosfera inerte e 30 Wcm^{-2} para atmosfera oxidante, valores que são 36% e 22% respectivamente do valor calculado anteriormente para a intensidade de radiação na zona (cf. sec. 2.1).

Referências [1, 2]	**Sólido**		**Líquido**	
	S/ Óxido	**C/ Óxido**	**S/ Óxido**	**C/ Óxido**
Reflectividade	0,36	0,24	0,78	0,70
Emissividade	0,70	0,80	0,25	0,50

Tabela 4.2 Características de reflectividade e emissividade do silício sólido e líquido, com e sem óxido superficial.

As perdas na vizinhança da zona são dominadas pela componente radiativa, existindo grandes diferenças de comportamento óptico (reflectividade e emissividade), e por conseguinte também de acoplamento radiativo, entre o silício sólido e líquido [1, 23]. O estado da superfície, em particular a sua rugosidade, também influencia este fenómeno, tendo-se observado mais facilmente em amostras com superfície polida (previamente recristalizada). Neste caso as facetas bem definidas podem dar lugar a uma estrutura mais arredondada (tipo celular) como a da fotografia 4.10.

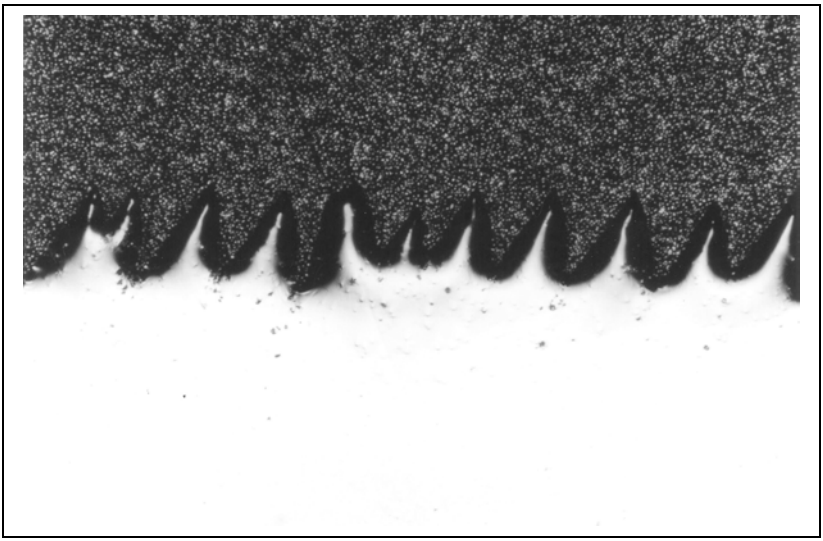


Figura 4.10 Interface de fusão numa amostra recristalizada em atmosfera oxidante a 10 $mm \cdot min^{-1}$ com baixa potência óptica (a zona avança de baixo para cima – área recristalizada mais clara). Amplitude e período da ordem de 120 μm. Área da fotografia: $1{,}32 \times 0{,}87\ mm^2$.

A principal força motora para a formação das facetas é, segundo vários investigadores, o sobrearrefecimento do líquido e sobreaquecimento do sólido [1]. A amplitude das facetas Δx permite inferir o grau de sobrearrefecimento do líquido $T_f - T = G\,\Delta x$ (G é o gradiente de temperatura na interface) [24]. De onde se conclui que nas extremidades das facetas o grau de sobrearrefecimento pode ser bastante grande (até ~60 K; inferior para a estrutura da foto. 4.10). Este efeito torna-se mais notório para velocidades superiores a 40 $mm \cdot min^{-1}$ (v. foto. 4.14). Alguns investigadores observaram (ao microscópio) que o avanço da frente de fusão não é contínuo, mas sim por impulsos (de pequena amplitude) [25]. Verificou-se também (embora não no presente trabalho) que o período das facetas aumenta com a velocidade de recristalização e diminui com a potência óptica (cf. sec. 7.4) [26]. A velocidades baixas a potência disponível é geralmente suficiente para causar fusão completa e assim evitar este efeito [23].

A presença das facetas está correlacionada com a anisotropia do material, relativamente às propriedades relevantes no processo. A orientação cristalina, tamanho do grão, energias livres das fronteiras de grão e coeficiente de distribuição (v. sec. 6.1) podem determinar temperaturas de fusão ligeiramente diferentes de uns pontos para outros. De facto verifica-se que a potência óptica necessária para recristalização de silício policristalino é inferior à do monocristalino [23, 24]. A fusão inicia-se em pontos discretos nas fronteiras de grão, como inclusões ou outras impurezas que originam uma ligeira depressão local no ponto de fusão, prosseguindo ao longo delas, e só depois perpendicularmente para dentro do grão. Este efeito foi também comprovado no presente trabalho e pode observar-se nas fotografias 4.11 e 4.12.

A dependência da taxa de crescimento com a direcção cristalográfica está amplamente comprovada [23, 25]. Verifica-se que as facetas na interface sólido-líquido são segundo planos {111} que interceptam a superfície [21, 24]. No silício estes são, entre os planos de baixo índice, os que exibem a menor separação cristalográfica e maior densidade de ligações, pelo que exibem também menor velocidade de crescimento. Assim a fusão segundo as direcções <111> do cristal é mais lenta, enquanto que nas direcções <100> é mais rápida. Em condições de crescimento competitivo de grãos, aparece naturalmente a orientação preferencial <100> na direcção do crescimento [1, 5, 26, 27]. Os planos {111} tendem a alinhar-se paralelamente à direcção do fluxo de calor (e portanto perpendicularmente à interface sólido-líquido) [28].

Para graus de sobrearrefecimento muito elevados, a estrutura facetada dá lugar a uma celular e esta a uma dendritica. Estruturas celulares e dendriticas são geralmente atribuídas ao sobrearrefecimento constitucional. Num líquido puro o sobrearrefecimento só pode ocorrer com um gradiente de

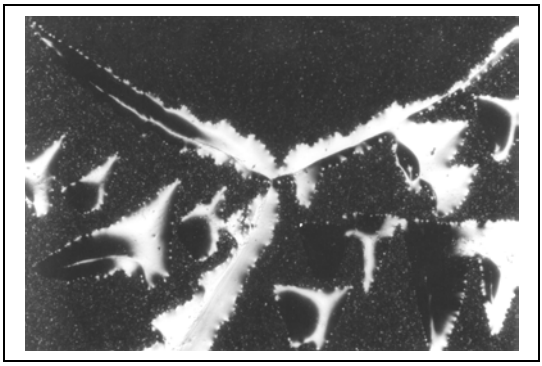


Figura 4.11 Fusão ao longo das fronteiras de grão (junto à interface sólido-líquido) numa amostra recristalizada a alta velocidade (120 mm·min^{-1}) em atmosfera oxidante. Área da fotografia: 1,32 $\times$ 0,67 mm^2.

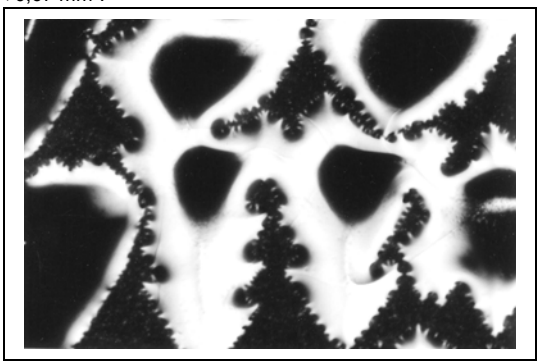


Figura 4.12 Fusão a partir das fronteiras para o centro dos grãos (junto à interface sólido-líquido) numa amostra recristalizada a alta velocidade (120 mm·min^{-1}) em atmosfera oxidante. Área da fotografia: 1,32 $\times$ 0,87 mm^2.

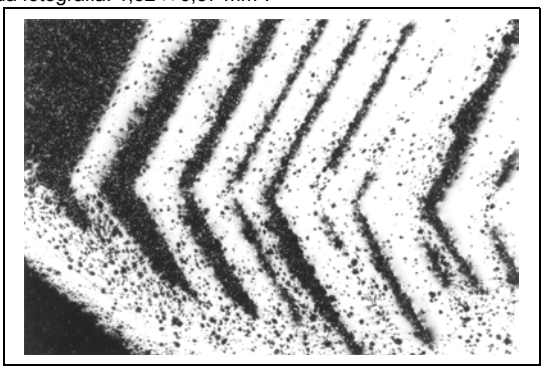


Figura 4.13 Fusão superficial (junto à interface sólido-líquido) da mesma amostra que a da figura 4.11. Área da fotografia: 1,32 $\times$ 0,87 mm^2.

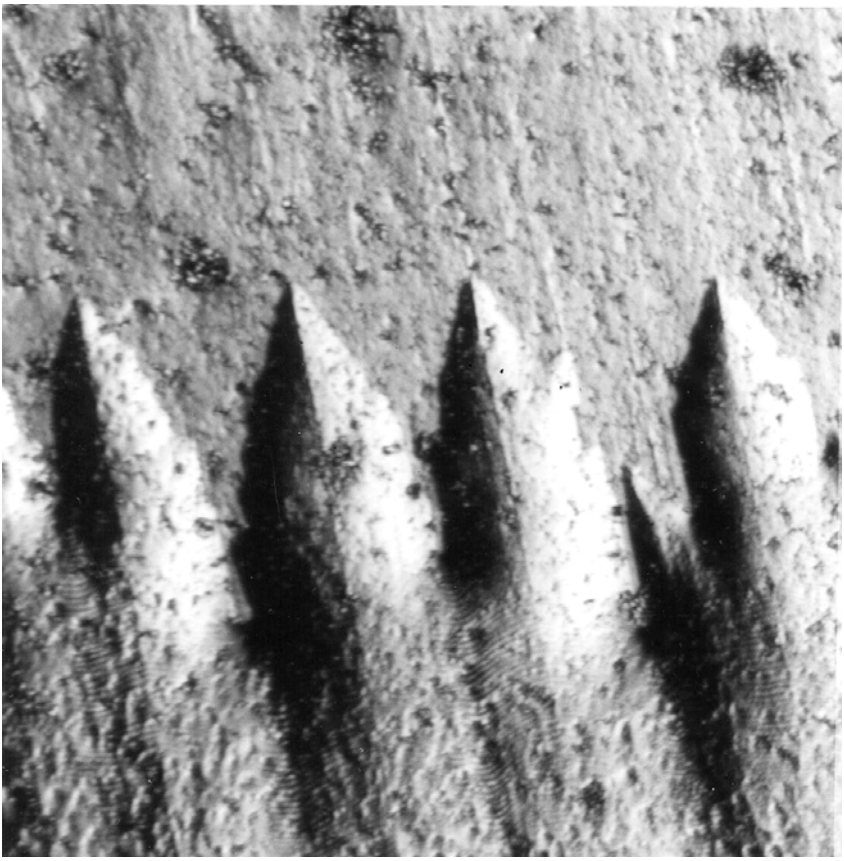


Figura 4.14 Facetas na interface de fusão numa amostra recristalizada em atmosfera oxidante com V > 40 mm·min^{-1}. Amplitude e período da ordem de 250 μm. Podem também notar-se estrias nas reentrâncias das facetas. Área da fotografia: 0,83 × 0,87 mm^2.

temperatura negativo (da interface para o líquido), mas com impurezas presentes isto pode suceder mesmo com um gradiente positivo, ou seja a temperatura do líquido junto à interface é inferior à sua temperatura de solidificação em equilíbrio (i.e. com composição uniforme – v. sec. 6.1). Dado que o sólido segrega as impurezas para o líquido perpendicularmente à interface, qualquer perturbação desta tende a ser amplificada, pois as impurezas acumulam-se nas reentrâncias das células (facetas) causando uma depressão na temperatura de *liquidus* e aumentando a curvatura local, efeito que se acentua com a velocidade de cristalização. O avanço da interface acaba por incorporar as impurezas no sólido, nas posições correspondentes às reentrâncias das células [1, 29, 30].

Algumas fitas recristalizadas pelo método óptico-resistivo em condições de potência elevada, mostram estrias na superfície com um período que aumenta com a largura da zona (e por conseguinte variável na largura da fita) de 1-4 mm, cujo ângulo com a direcção do varrimento permite inferir a curvatura da interface sólido-líquido (v. foto. 4.15). Esta morfologia, é semelhante à que seria esperada em condições de sobrearrefecimento constitucional, contudo neste caso deve-se a um novo fenómeno de instabilidade da interface, característico desta técnica e discutido em pormenor no relatório [4].

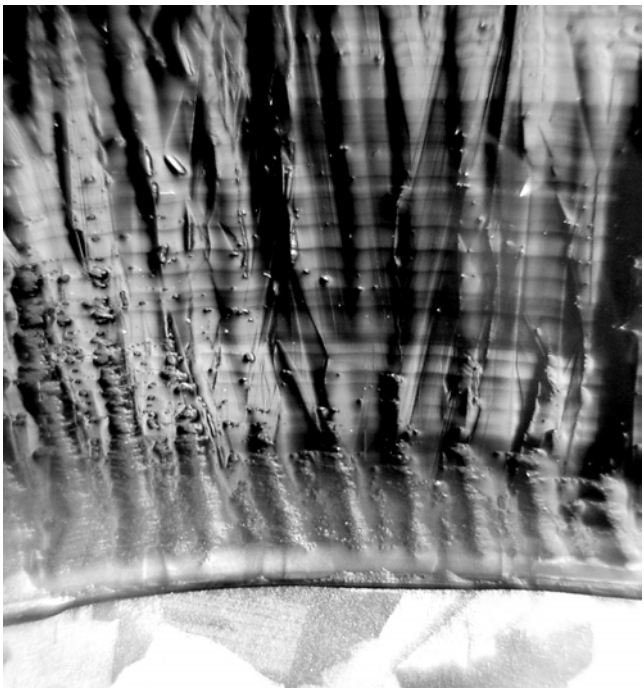


Figura 4.15 Estrias numa amostra óptico-resistiva, decoradas com algum óxido superficial junto à interface.

4.6 Transientes

Os transientes térmicos dos períodos de aquecimento e arrefecimento das fitas são susceptíveis de gerarem fortes tensões internas que, dependendo da taxa de variação da temperatura e dimensões das fitas, podem mesmo causar fissuração ou fractura das mesmas. A taxa de

arrefecimento, em particular, influência fortemente a qualidade do material obtido, uma vez que determina processos de difusão e relaxação de tensões internas pelo que, taxas lentas são favoráveis a estes processos. Não obstante, na presente instalação o efeito das taxas de arrefecimento não foi objecto de estudo e, na prática, estas são as máximas permitidas pelas tensões internas, cujos limites foram determinados empiricamente.

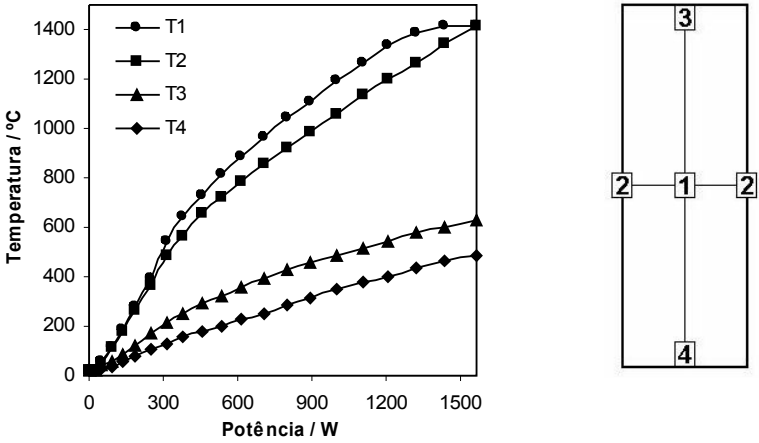


Figura 4.16 Variação da temperatura com a potência óptica em pontos discretos de uma amostra com 100 × 30 × 0,35 mm³ (a distância entre os pontos 3 e 4 é de 90 mm sendo o restante da placa para fixação).

Em condições de operação estacionárias a alta temperatura os fortes gradientes térmicos, necessários para as velocidades de crescimento desejadas, não constituem qualquer problema, uma vez que o campo de tensões induzido é rapidamente relaxado por cedência plástica do material gerando deslocações. No entanto este regime só é atingido acima de T_c = 720ºC [31], a temperatura da transição frágil-dúctil no silício (v. sec. 5.2), por esta razão o perfil de subida da temperatura deve ser mais lento no arranque do processo. O gráfico 4.16 mostra que o transiente inicial (até ~375 W, 600ºC) na parte central da fita é de 1,85ºCW^{-1}, acima deste ponto a temperatura apresenta uma dependência praticamente linear até a fusão com uma variação de 0,7-0,8ºCW^{-1}. As medidas efectuadas neste caso foram calibradas para as 4 curvas por um ajuste linear dos valores medidos entre a temperatura ambiente e a temperatura de fusão (na interface sólido-líquido), o factor de calibração para esta é igual ao da curva P_l = 1700 W do gráfico 4.1. Mesmo no caso das técnicas de cristalização em cadinho, o transiente $(dT/dt)_{Tc}$ na proximidade da temperatura de fluência plástica é crítico para evitar fractura dos lingotes produzidos [32]. Apesar disso, neste trabalho verificou-se que se a temperatura crítica T_c for ultrapassada

suficientemente depressa, a fita pode resistir mesmo a transientes muito fortes. Por exemplo, fitas de zonas ópticas podem resistir ao ligar / desligar súbito das lâmpadas, ou seja a transientes de uns 700ºCs^{-1}.

O procedimento de segurar as fitas apenas por uma extremidade (em recristalização simples), inserindo-as e extraindo-as do forno pela extremidade livre, a uma temperatura próxima da de fusão e à velocidade de recristalização, permite incrementar em uma ordem de grandeza o transiente tolerável pelas fitas, visto permitir a livre expansão térmica das mesmas. Outro procedimento facilmente implementavel seria a desfocagem das lâmpadas durante os referidos transientes. Em condições estáticas, para fitas seguras apenas por uma extremidade, os transientes são da ordem de 12ºCs^{-1}. Com ambas as extremidades presas e com a zona não muito próxima da mandíbula os transientes, para uma elevada taxa de aproveitamento, são de 0,25-2,25ºCs^{-1} (o valor mais baixo para $T < T_c$). Em condições dinâmicas o transiente relaciona-se com o gradiente de temperatura, pela velocidade de varrimento da zona

$$\frac{\partial T}{\partial t} = - V \frac{\partial T}{\partial x} \qquad (4.4)$$

Se pretender-se aproximar por quantidades discretas, o intervalo de tempo Δt pode ser entendido como o tempo de passagem por um comprimento Δx da ordem da largura da zona (por sugestão da referência [1]). Assim, para uma velocidade de 25 mm·min^{-1} e um gradiente de -100ºCmm^{-1} junto ao bordo da zona, o transiente é ligeiramente superior a 40ºCs^{-1}.

4.7 Referências

[1] P.W. Mertens, *Zone melting recrystallization of silicon films on amorphous substrates for silicon-on-insulator applications*, Katholieke Universiteit Leuven, Fakulteit Toegepaste Wetenschappen, Departement Elektrotechnik, IMEC, Belgica, 1991.

[2] J.M.A. Serra, *Estudo de um Processo de Preparação de Fitas de Silício para Aplicação Fotovoltaica*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 1995.

[3] Eurotherm, *Thermocouple EMF and platinum 100 resistance thermometer tables*, Bulletin TT2-2, U.K., 1984.

[4] J.C. Henriques, *Estudo de um Processo de Cristalização de Fitas de Silício por Zona Fundida Linear*, Relatório de trabalho de

doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2002.

[5] S.K. Ghandhi, *VLSI Fabrication Principles: Silicon and Gallium Arsenide*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, 1994.

[6] D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, John Wiley & Sons, 1990.

[7] L.E. Katz, *Oxidation*, VLSI Technology, edited by S.M. Sze, 2nd Edition, McGraw-Hill Book Company, 1988, p. 98.

[8] Landolt-Börnstein, *Numerical data and functional relationships in science and technology*, Edited by K.-H. Hellwege e O. Madelung, Vol.17 - Semiconductors, Springer-Verlag, 1984.

[9] Y. Okada, *Diamond cubic Si: Structure, lattice parameter and density*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 95.

[10] J.C. Brice e M.R. Brozel, *Heat of fusion of Si*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 171.

[11] M.N. Wybourne e M.R. Brozel, *Thermal conductivity of c-Si*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p.166.

[12] H.M. Ettouney, R.A. Brown, *Effect of heat transfer on melt/solid interface shape and solute segregation in edge-defined film-fed growth: finite element analysis*, J. Crystal Growth, **58**, (1982) 313.

[13] H. Ming Liaw, *Crystal Growth of Silicon*, Handbook of Semiconductor silicon Technology, Edited by W.C. O'Mara, R.B. Herring & L.P. Hunt, Noyes Publications, U.S.A., 1990, p. 94.

[14] T.F. Ciszek, *Silicon for solar cells*, Crystal Growth of Electronic Materials, Edited by E. Kaldis, Elsevier Science Publishers, 1985.

[15] T. Suzuki et al., *Process for solidification in a magnetic field with a D.C. heater,* United States Patent Nº 4619730, Oct. 28, 1986.

[16] A. Mühlbauer et al., *Numerical simulation of heat and mass flow during directional solidification of silicon prepared by advanced carbothernic reduction*, Ninth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1989, p. 451.

[17] U.S. Patent nº. 5217565, June 8, 1993.

[18] B.L. Sopori, *Crystal defects in RTR ribbons: Their characteristics and influence on the ribbon cell performance*, J. Crystal Growth **82**, (1987) 228.

[19] M.W. Geis et al., *Zone- melting recrystallization of Si films with a movable-Strip-Heater Oven*, J. Electrochem. Soc., **129**, 12, (1982).

[20] D. Dutartre et al., *Microscopy of thin si films during lamp zone melting*, Mat. Res. Soc. Symp. **53**, (1986).

[21] Y. Kawama et al., *In-Situ control in zone-melting recrystallization process for formation of high-quality thin film polycrystalline Si*, The conference record of the 25th IEEE Photovoltaic Conference Specialists, 1996, p. 481.

[22] T.O. Sedgwick, *Scanned microzone recrystallization to form single crystal silicon on amorphous insulators – a review*, Crystal Growth of Electronic Materials, Edited by E. Kaldis, Elsevier Science Publishers, 1985.

[23] G.K. Celler et al., *Spacial melt instabilities in radiatively melted crytalline silicon*, Appl. Phys. Lett. **43**, 9, (1983).

[24] N.V. Abrosimov et al., *Growth features and local electronic properties of shaped silicon*, J. Crystal Growth **82**, (1987) 203.

[25] D. Dutartre, *In situ observation of zone melting of si films on patterned SiO_2*, Appl. Phys. Lett. **48**, 5, (1986).

[26] H.E. Cline, *Silicon thin films formed on an insulator by recrystalization*, J. Appl. Phys. **55**, 8, (1984) 2910.

[27] W.M. Bullis, *Silicon Material Properties*, Handbook of Semiconductor silicon Technology, Edited by W.C. O'Mara, R.B. Herring & L.P. Hunt, Noyes Publications, U.S.A., 1990, p. 347.

[28] W.A. Tiller, *Principles of Solidification*, The Art and Science of Growing Crystals Edited by J.J. Gilman, John Wiley & Sons, 1963, p. 276.

[29] B. Chalmers, *High speed growth of sheet crystals*, J. Crystal Growth **70**, (1984) 3.

[30] H. Baumgart e F. Phillipp, *High-voltage electron microscopy investigation of subgrain boundaries in recriystallized silicon-on-insulator structures*, Mat. Res. Soc. Symp. (MRS) **35**, (1985) 593.

[31] S.G. Roberts, *Fracture and brittle-ductile transition in Si*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 144.

[32] A. Laugier et al., *Transient thermal effects into a 155 Kg Polix ingot*, The conference record of the 25th IEEE Photovoltaic Conference Specialists, 1996, p. 609.

5. Tensões Internas

As tensões induzidas nas fitas pela não uniformidade intrínseca das distribuições de temperatura nos fornos, constituem a principal limitação à taxa de produção de fita nas técnicas de crescimento vertical (e.g. EGF, S-R, D-Web, etc.) conforme referido anteriormente, pelo que este problema tem merecido considerável atenção no processo de investigação e desenvolvimento das referidas técnicas. O problema é ilustrado pelo facto de que, se as taxas de arrefecimento forem elevadas, mesmo em fitas estreitas (~25 mm), o nível de tensões internas é tão elevado que têm uma boa probabilidade, conforme testemunhado no presente trabalho, de fracturarem longitudinalmente de forma expontânea, após retiradas do forno (cf. [1]).

Dada a complexidade do problema das tensões internas nos materiais, neste capítulo são apenas aflorados, principalmente de forma qualitativa, alguns aspectos considerados pertinentes, do efeito da distribuição da temperatura nas referidas tensões, considerando as propriedades mecânicas do silício. São apresentados detalhes relevantes sobre o perfil de temperatura no presente forno e possíveis formas de melhora-lo, por comparação com outras técnicas de crescimento de fitas. São também referidos resultados das medidas da distribuição das tensões residuais nas fitas produzidas e possíveis razões para a deformação estrutural observada em algumas delas.

5.1 Efeitos da Distribuição de Temperatura

A análise teórica do problema termoelástico, indica que existem distribuições de temperatura para as quais as tensões induzidas são mínimas. Deste ponto de vista a distribuição ideal é aquela em que $\nabla^2 T = 0$ ou seja, tem um perfil longitudinal linear [2, 3, 4, 5]. Este perfil, todavia, não é facilmente aplicável às diversas técnicas de crescimento de fitas que exigem gradientes de temperatura muito grandes (~100 Kmm^{-1}) de forma a obter velocidades de crescimento economicamente viáveis [6, 7]. Isto deve-se a que, na prática, o perfil deve ter o gradiente elevado limitado a uma região muito próxima da interface de solidificação seguido, tão perto quanto possível, de um perfil de gradiente muito mais suave. Neste caso as únicas regiões com curvatura no perfil situam-se próximo da interface de fusão (até ~1 cm) onde a tensão é relaxada rapidamente por fluência plástica, e próximo da temperatura ambiente (~20 cm da interface de fusão) onde as tensões induzidas são relaxadas elasticamente [1]. A 2ª derivada da temperatura só tem valor significativamente diferente de zero naquele primeiro centímetro, onde a curvatura do perfil é uma função exponencial tanto mais acentuada quanto maior a velocidade de crescimento desejada.

A referência [2] apresenta vários exemplos de determinação numérica da distribuição das tensões em fitas em função de distribuições unidimensionais de temperatura. Apresenta também uma solução analítica válida em regiões da fita em que o perfil de temperatura varia suavemente (para distâncias comparáveis com a largura da mesma), ou seja longe da interface sólido-líquido. Pode observar-se que a distribuição de tensões tem frequentemente a forma de uma oscilação amortecida com a distância, alternando entre tracção e compressão em regiões distintas da fita (cf. fig. 5.1).

No presente caso, o pequeno comprimento das fitas até agora recristalizadas faz com que a distância da zona às extremidades (mandíbulas) seja muito mais curta do que é desejável, obrigando a um gradiente de temperatura junto à fixação relativamente elevado, problema que se agrava quando as fitas estão presas em ambas as extremidades. Não podendo expandir-se livremente tendem a deformar-se plasticamente ou a gerar e propagar fissuras a partir das mandíbulas (cf. [8]). A estrutura de grão excepcionalmente longo das fitas recristalizadas, característica das técnicas de solidificação direccionada, parece favorecer a fractura longitudinal.

Especificamente para os perfis de temperatura experimentais do gráfico 4.1, os valores da 2ª derivada foram estimados, e encontram-se na tabela 5.1. O gráfico 5.1 apresenta, a título ilustrativo, um perfil típico para a 2ª derivada numa amostra com zona óptica. Nestas os máximos e mínimos são, em geral, adjacentes e localizados junto aos bordos da zona, como se

pode ver no gráfico. Nas amostras com zona óptico-resistiva os máximos ocorrem identicamente junto aos bordos mas os mínimos podem ocorrer até 20 mm do bordo. Os valores médios foram obtidos após os primeiros 10 mm nas zonas ópticas e 5 mm nas zonas óptico-resistivas. Em vários casos observou-se que as oscilações dos valores da 2ª derivada acentuam-se junto às extremidades das fitas (mandíbulas – cf. fig. 5.1) e, em todos os casos, a metade superior daquelas apresenta valores médios maiores do que a metade inferior, devido à assimetria dos perfis de temperatura referida na secção 4.1.

P_l / W	0	900	1700
$(\partial T^2/\partial x^2)_{max}$ / ºCmm^{-2}	115	85	50
$(\partial T^2/\partial x^2)_{min}$ / ºCmm^{-2}	-4	-4	-10
$(\partial T^2/\partial x^2)_{med}$ / ºCmm^{-2}	1-2	0,9-1,4	0,2-0,7

Tabela 5.1 Segundas derivadas dos perfis de temperatura da figura 4.1.

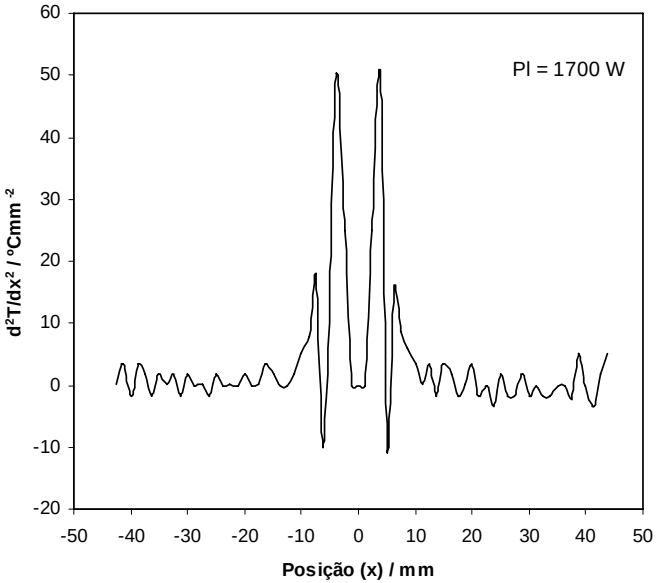


Figura 5.1 Perfil da 2ª derivada da temperatura para P_l = 1700 W.

A obtenção de perfis razoavelmente próximos do ideal exige um engenhoso projecto do forno com uma combinação de arrefecimento activo junto à interface e aquecimento activo na região subsequente. Por exemplo, nas primeiras fitas EFG com 10 cm de largura o forno continha elementos de arrefecimento localizados a cerca de 1 mm da interface e de aquecimento a 1 cm [2, 6]. Elementos de aquecimento activo estão também presentes nas

fitas S-R [9, 10]. A distribuição de temperatura desejada nas fitas D-Web é assegurada por blindagens de altura variável colocadas paralelamente à fita e aquecidas por indutores externos. As tensões termoelásticas excedem a tensão de cedência inferior do silício apenas nos primeiros 2 cm de fita, correspondentes ao intervalo de temperaturas 1687-1400 K [11, 12].

No presente sistema a abordagem do problema de redução das tensões é muito elementar. É conhecido que a sobreposição de 2 formas de aquecimento, de forma a que o efeito de uma compense parcialmente o da outra, é uma forma de redução o nível global de tensões [2]. No caso presente a distribuição de radiação difusa e focada na cavidade, pode implementar este princípio, contudo o gradiente de temperatura longitudinal, a avaliar pelas tensões residuais e taxas de aproveitamento à saída do forno de aproximadamente 50% (nas variantes óptico-resistivas) a 75% (nas variantes ópticas), é ainda excessivo. A introdução de algum dispositivo auxiliar, passivo ou activo, de modulação do perfil de temperatura, poderá aliviar os problemas. Dispositivos passivos seriam o primeiro passo na evolução do processo. Estes podem ser constituídos por superfícies reflectoras, blindagens de radiação ou isolamentos térmicos. Dispositivos activos podem ser resistências ou lâmpadas adicionais, à semelhança do que sucede com outros métodos de geração de fitas. Jactos de árgon podem ser usados para arrefecimento (por convecção forçada) junto à interface de solidificação ou simplesmente para limpeza das superfícies reflectoras, de forma a manter o sistema sempre em condições operacionais óptimas [9]. Estas alternativas, no entanto, representam um considerável acréscimo de complexidade e consumo energético do sistema assim como, em alguns casos, a possibilidade de contaminação da atmosfera.

A inversão periódica das tensões na fita durante a extracção, à medida que esta atravessa diferentes partes do forno, pode explicar situações de ausência de cedência plástica e das correspondentes deslocações em condições em que as tensões térmicas calculadas excedem o limite de cedência inferior do silício. A explicação oferecida, para o caso das fitas D-Web, sugere um mecanismo de aniquilação de deslocações, bloqueadas em obstáculos como planos de macla, por outras de direcção oposta geradas quando a fita atravessa regiões de inversão da tensão (v. sec. 7.7). Este fenómeno, é significativo por mostrar que a formulação de um modelo que permita prever a estrutura de defeitos (densidade de deslocações, maclagem, etc.) em função de parâmetros como a distribuição da temperatura e dimensões da fita, para uma dada configuração do forno, não é actualmente possível por simples considerações inferidas a partir da 2ª derivada da temperatura [12]. Como não têm em consideração as deformações plásticas dos materiais, as teorias termoelásticas têm tido um sucesso limitado, mesmo na previsão da distribuição de tensões, em condições de crescimento realistas [6].

5.2 Propriedades do Silício e Tensões Residuais

O silício tem um comportamento mecânico típico de materiais cerâmicos. À temperatura ambiente resiste elasticamente até à fractura com muito pouco elongamento. O módulo de Young é praticamente independente da temperatura mas anisótropo com valores $E_{(100)}$ = 131 GPa, $E_{(110)}$ = 169 GPa e $E_{(111)}$ = 187 GPa. A razão de Poisson é ν = 0,279 variando pouco com a direcção cristalográfica [8, 13, 14]. A característica tensão-deformação no silício depende fortemente da taxa de deformação. Para valores muito baixos deste parâmetro, e apesar de muito variável com as condições de teste, a tensão de ruptura do silício policristalino, é referida como cerca de 600 MPa à temperatura ambiente, mantendo-se em valores elevados até à temperatura de transição frágil-dúctil, à qual sofre uma queda localizada para valores da ordem de 350 MPa, recuperando de seguida até um valor máximo de aproximadamente 800 MPa a 860ºC [15]. Contudo, valores típicos para a tensão de ruptura de placas policristalinas finas são da ordem de 120 MPa [16]. A fractura é intragranular, como foi observado no presente e noutros trabalhos.

A fluência plástica do silício varia de forma aproximadamente linear entre a temperatura da transição frágil-dúctil, 720ºC, e 930ºC, até um máximo de 0,43% [15]. Acima de 1200ºC o silício apresenta um comportamento viscoelástico [2]. Para monocristais a transição frágil-dúctil ocorre a cerca de $0{,}6T_f$ (valores relatados variam entre 625 e 900ºC). A transição é abrupta e depende muito da taxa de deformação. A presença de oxigénio aumenta a temperatura de transição, devido ao efeito de bloqueamento das deslocações (v. sec. 6.3.1) [17, 18]. Curiosamente por volta daquela temperatura o coeficiente de expansão térmica do silício apresenta um patamar que parece indicar uma transição de regime [19]. Outro fenómeno interessante é que próximo do limite da banda de absorção (1,1 μm) o silício mostra um efeito fotoplástico, caracterizado pela activação térmica da mobilidade das deslocações e, por conseguinte, da fluência plástica [18].

O ponto de cedência inferior do silício é função da temperatura T e taxa de deformação $\dot{\varepsilon}$, e de acordo com a referência [17] pode escrever-se

$$\sigma_{ly} = C_{ly}\, \dot{\varepsilon}^{1/(2+m)} e^{U/(2+m)kT} \qquad (5.1)$$

em que C_{ly} é uma constante com valor de $4\text{-}5\cdot10^4$, U é a energia de activação para a mobilidade das deslocações, com valor recomendado de 2,35 eV, k é a constante de Boltzmann e m é 0,9-1,0. Estes valores são válidos no intervalo 750ºC < T < 1300ºC, embora o modelo seja válido para temperaturas inferiores, até 450ºC.

Figura 5.2 Deformação elástica de uma fita de STTRECH com 31,25 mm de largura. Repare-se também na deformação plástica junto à extremidade do lado direito da fita.

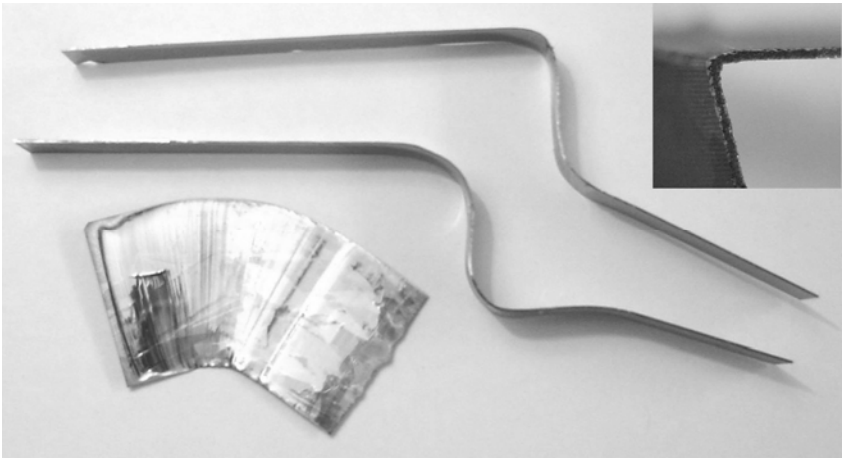


Figura 5.3 Deformação plástica de fitas a alta temperatura por constrição mecânica. No canto superior direito pode observar-se uma deformação de pequeno raio de curvatura (placa com 350 μm de espessura) resultante de uma zona óptico-resistiva.

A magnitude das tensões induzidas por uma diferença de temperatura ΔT entre dois pontos próximos de uma placa é

$$\sigma = \int \frac{\alpha E}{1-\nu} dT \cong \frac{\alpha E}{1-\nu} \Delta T \qquad (5.2)$$

em que α é o coeficiente de expansão térmica. A segunda igualdade é válida, naturalmente, supondo α, E e ν constantes na gama de temperaturas envolvidas. A deformação correspondente será obviamente σ/E, e a taxa de deformação pode escrever-se [12], usando a equação (4.4), na forma

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\alpha}{1-\nu} \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\alpha V}{1-\nu} \frac{\partial T}{\partial x} \qquad (5.3)$$

Assim conhecendo o perfil de temperatura podem determinar-se aproximadamente as regiões da fita em que as tensões excedem o ponto de cedência inferior do silício. A título de exemplo, tomando $\alpha = 4{,}66 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$ (próximo da temperatura de fusão, 1687 K) e um valor médio para E de 162 GPa, para uma velocidade de 25 $mm \cdot min^{-1}$ e um gradiente de 100 Kmm^{-1}, a tensão entre pontos a 1 mm de distância é da ordem de 100 MPa e a taxa de deformação da ordem de $3 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$. A tensão de cedência do silício a 1300ºC (~1 mm do bordo da zona), para esta taxa de deformação é cerca de 1 MPa, o que indica que, nas condições definidas, as tensões junto à interface excedem o limite de cedência inferior em duas ordens de magnitude. O valor para a taxa de deformação média nos primeiros 2 cm de fitas D-Web da ordem de $5 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$ [12]. Efectuando o mesmo cálculo mas junto à temperatura da transição frágil-dúctil (720ºC) com um gradiente de 10 Kmm^{-1} e uma taxa de arrefecimento de 2 Ks^{-1}, a taxa de deformação obtida é $1 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$ e a tensão da mesma ordem da do ponto de cedência inferior do silício a esta temperatura, 10 MPa.

Num regime puramente elástico durante o arrefecimento, a superfície (bordos) da fita encontra-se em tensão e o interior (centro) em compressão, estas solicitações anulam-se quando o gradiente é removido, ou seja quando a temperatura ambiente é atingida em todo o cristal. Caso a fita relaxe as tensões por deformação plástica a alta temperatura, então não ficará sujeita a tensões no arrefecimento (mantendo-se os gradientes), no entanto quando a temperatura ambiente é atingida em toda a fita, gera-se um estado de tensão residual, de magnitude igual e de sinal oposto à da tensão relaxada por deformação plástica a alta temperatura, ou seja o interior fica em tensão e a superfície em compressão. São também possíveis situações intermédias em que as tensões são relaxadas parcialmente de forma plástica e de forma elástica [21]. Por exemplo em bolachas circulares de silício obtido pela técnica de Czochralski (CZ) o campo de tensões é radial e verificou-se que, quando as tensões são principalmente elásticas, a densidade de deslocações aumenta do centro para a periferia. Por outro lado, quando a deformação plástica é substancial (ou o campo de tensões desvia-se da simetria radial), a densidade de deslocações diminui do centro para a periferia [22].

As tensões residuais fragilizam o material e tornam difícil o seu manuseio pelo que, para evita-las, assim como aos defeitos estruturais que lhes são inerentes, como deslocações e maclas, é importante evitar que o limite de cedência plástica seja atingido, como sucede nas técnicas de crescimento de monocristais CZ e FZ, o que pode conseguir-se com gradientes de temperatura pequenos e taxas de arrefecimento lentas, procurando operar apenas no regime elástico [21].

As medidas de tensões residuais nas fitas recristalizadas foram efectuadas por fotoelasticidade no infravermelho, método que se baseia no facto das tensões alterarem as propriedades de birrefringência do material, rodando o plano de polarização da luz transmitida de forma proporcional ao estado de tensão interno [23]. A distribuição transversal indica que as tensões máximas localizam-se nos bordos e as mínimas no centro das fitas, sendo a razão entre elas de 1,5 para atmosfera inerte e 2,5 para atmosfera oxidante, acentuando-se com a velocidade de recristalização. As medidas da densidade de deslocações mostram também uma distribuição com maior densidade junto aos bordos, mais notória nas fitas de deformação plástica do bordo e óptico-resistivas com suportes de grafite. Nas primeiras isto deve-se certamente à solicitação mecânica do bordo durante o crescimento, uma vez que na parte central da fita a densidade de deslocações é mais baixa do que nas restantes variantes da técnica, excepto as de STTRECH (simples e bifásicas). Em ambas a densidade de deslocações é comparável à no material de partida *Baysix* (v. sec. 7.7).

A distribuição com concentração de tensões nos bordos está certamente relacionada com o maior gradiente de temperatura local que determina a forma da interface sólido-líquido e a consequente não uniformidade transversal da espessura (v. secs. 3.4, 4.4). De resto esta distribuição é corroborada pelo trabalho de diversos outros investigadores e essencialmente similar à obtida para outras técnicas de geração de fitas (e.g. EFG, D-Web) e com outros métodos de medida (interferométricos) [7, 12, 24, 25]. O efeito da atmosfera deve-se certamente ao bloqueamento das deslocações com o oxigénio (v. sec. 6.3.1) reduzindo por esta via a taxa de relaxação das tensões. O efeito da velocidade, que já era esperado, é devido ao menor tempo para relaxação das tensões [1, 2, 5]. Uma combinação dos referidos efeitos poderá ser a razão pela qual se verifica maior propagação de fissuras nas áreas com baixa densidade de deslocações [26].

As máximas tensões medidas são de 25-35 MPa, não evidenciando uma clara dependência com a velocidade de crescimento, na gama de velocidades utilizadas ($\leq$ 25 mm·min^{-1}) em qualquer das variantes da técnica, ou da composição da atmosfera, o que é consistente com os resultados obtidos para a densidade de deslocações. Nas fitas processadas em atmosfera oxidante existe, todavia, uma fonte adicional de tensões, devida ao facto de a condutividade térmica e coeficiente de expansão do silício serem 5 a 7 vezes maiores do que os da camada de óxido (SiO_2) da superfície. No arrefecimento esta situação é susceptível de gerar níveis de tensão tangencial à superfície da ordem de 200-400 MPa, suficientes para originar deslocações [27, 28].

5.3 Deformação Estrutural

Uma folha fina, quando submetida a uma distribuição de tensões arbitrária, exibe modos de deformação complexos. O estudo destas deformações e instabilidades elásticas associadas está muito desenvolvido mas apenas alguns casos simples são passíveis de tratamento analítico. Por exemplo da análise de uma folha rectangular com comprimento do lado maior **a**, do lado menor **b** e espessura **t**, simplesmente suportada e sob compressão (tensão) uniforme nos bordos, como a da figura 5.4, as tensões críticas para deformação estrutural obtêm-se de

$$\sigma_x^c\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \sigma_y^c\left(\frac{n}{b}\right)^2 = \frac{\pi^2}{12}\frac{E}{1-\nu^2}t^2\left[\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2\right]^2 \qquad (5.4)$$

em que m e n representam o número de meias-ondas da folha deformada nas direcções x e y respectivamente [29]. Considerando apenas o modo de deformação mais simples com m = n = 1 e com $\sigma_y^c = \lambda\sigma_x^c$, conforme sugerido pela referência [2] obtém-se

$$\sigma_x^c = \frac{\pi^2}{12}\frac{E}{1-\nu^2}\left(\frac{t}{b}\right)^2\frac{\left[1+(b/a)^2\right]^2}{\lambda+(b/a)^2} \qquad (5.5)$$

A aplicação deste resultado às fitas é semi-quantitativa, tomado dimensões características para o comprimento e largura, obtidas a partir das distribuições de tensões, nas regiões de maior força compressiva. Repare-se, todavia, na dependência quadrática da tensão crítica com a razão entre espessura e largura da placa, conforme sugerido por muitos investigadores [1, 30, 31, 32]. Note-se também que se $\lambda < 0$, isto é um lado da placa se encontrar em tracção e o outro em compressão, a tendência de deformação para fora do plano é substancialmente inibida.

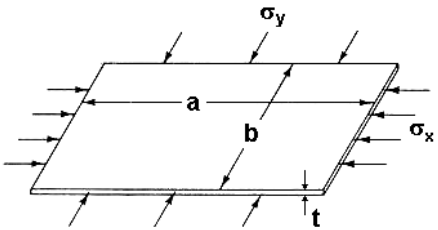


Figura 5.4 Forças compressivas numa placa fina, susceptíveis de causar deformação estrutural.

A título de exemplo para uma placa de 100 × 30 mm^2, tomando λ = b/a, a tensão crítica desce de 100 MPa com uma espessura de 450 μm para apenas 5 MPa com 100 μm. Por outro lado, para uma espessura de 350 μm a tensão desce de 60 MPa para 6 MPa com placas entre 30 e 75 mm de largura respectivamente. Os valores mais baixos nesta análise são claramente excedidos em fitas obtidas por algumas variantes das técnicas, sobretudo nas fitas mais finas (STTRECH), onde esta instabilidade se manifesta por uma deformação estrutural evidente, com dupla curvatura da superfície. Esta deformação frequentemente apresenta uma alternância periódica de curvatura para um e outro lado da fita, provavelmente devida ao facto dos bordos arrefecerem primeiro e ficarem *curtos* (em tensão) enquanto que o centro fica *longo* (em compressão) conforme explicado na secção 5.2 [1, 33]. O período longitudinal observado é de 30-40 mm, dependendo da espessura, e com uma amplitude de até 1 mm. Na direcção transversal, devido à pequena largura a deformação é apenas de meia-onda com amplitude da ordem de 0,1 mm (v. foto. 5.5).

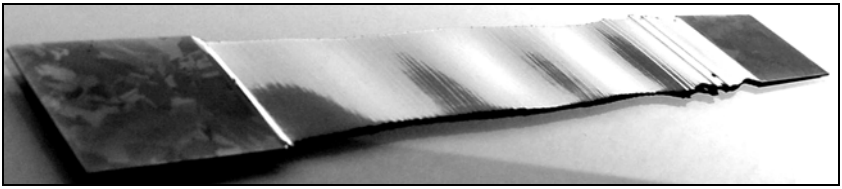


Figura 5.5 Deformação estrutural numa fita de STTRECH de 30 mm de largura com T_r = 2,75-3.00, recristalizada a 33 mm·min^{-1} (a mesma da foto. 3.9). Os reflexos na superfície permitem ver uma ondulação da superfície de período grande (30-40 mm) e pequeno (1,25 mm).

Refira-se, contudo, que uma ondulação deste tipo, embora de menor amplitude, é característica de vários métodos de cristalização em forma de fita, como EFG, S-R, etc. [10, 20]. A respeito da primeira observou-se que, embora as tensões residuais não aumentem significativamente na gama de velocidades entre 25 e 45 mm·min^{-1}, a deformação plástica torna-se severa, visto que não é possível evitar que o nível de tensão crítico seja atingido [6].

Outra possibilidade para a geração de deformações estruturais deve-se à existência de uma assimetria na distribuição de radiação entre as duas faces da fita (v. sec. 2.3), confirmada pela possibilidade de fusão superficial, apenas numa delas. Com uma diferença de temperatura entre as faces, o lado mais quente fica em compressão e o lado mais frio em tensão o que gera um momento flector tendente a encurvar a fita. No caso teórico, puramente elástico, de uma placa fina com extremidades livres e cada uma das faces a uma temperatura uniforme, tendo um gradiente de temperatura linear com a espessura, a curvatura gerada é esférica de raio $t/(\alpha\Delta T)$ [29].

Assim, para gerar uma flecha de 0,1 mm numa folha de 0,35 mm de espessura e 30 mm de largura, seria necessário $\Delta T = 67$ K. Isto corresponde a um gradiente de quase 200 Kmm^{-1}, o que é comparável aos gradientes junto à interface sólido-líquido nas variantes óptico-resistivas e não é inverosímil em condições transientes, considerando a baixa condutividade térmica do silício a alta temperatura.

5.4 Referências

[1] B. Chalmers, *High speed growth of sheet crystals*, J. Crystal Growth **70**, (1984) 3.

[2] R.W. Gurtler, *Nature of thermal stresses and potencial for reduced thermal buckling of thin silicon ribbon grown at high speed*, J. Crystal Growth, **50** (1980) 69.

[3] B.A. Boley e J.H. Weiner, *Theory of Thermal Stresses*, Wiley, 1960, citado por [2].

[4] R. M'Ghaieth et al., *Optimization of EPR polysilicon solar cell characteristics*, Eighth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1988, p. 616.

[5] B.L. Sopori et al., *One sun crystalline silicon materials research: current direction and future needs*, The conference record of the 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1990, p. 653.

[6] J.C. Lambropoulos, J.W. Hutchinson, R.O. Bell, B. Chalmers e J.P. Kalejs, *Plastic deformation influence on stress generated during silicon sheet growth at high speeds*, J. Crystal Growth, **65** (1983) 324.

[7] B.L. Sopori, *Crystal defects in RTR ribbons: Their characteristics and influence on the ribbon cell performance*, J. Crystal Growth **82**, (1987) 228.

[8] W.M. Bullis, *Silicon Material Properties*, Handbook of Semiconductor silicon Technology, Edited by W.C. O'Mara, R.B. Herring & L.P. Hunt, Noyes Publications, U.S.A., 1990, p. 347.

[9] T.F. Ciszek, *The growth of silicon ribbons for photovoltaics by edge-suported pulling (ESP)*, Silicon Processing for Photovoltaics I, Ed. by C.P. Khattak & K.V. Ravi, Elsevier Science Publishers, 1985.

[10] R.L. Wallace et al., *String-Ribbon – A new silicon sheet growth method*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 1818.

[11] R.H. Hopkins et al., *Advancements in silicon Web technology*, J. Crystal Growth **82**, (1987) 142.

[12] J.A. Spitznagel et al., *Analysis of plastic deformation in silicon Web crystals*, J. Crystal Growth **82**, (1987) 39.

[13] W.M. Bullis, H.R. Huff, *Silicon for microelectronics*, The Encyclopedia of Advanced Materials, Edited by D. Bloor, R.J. Brook, M.C. Flemngs e S. Mahajan, Pergamon, UK, 1994, p. 2478.

[14] T.P. Ma, *Stresses in SiO_2-on-Si structures*, Properties of Silicon, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, U.K., 1988, p. 650.

[15] S.G. Roberts, *Fracture and brittle-ductile transition in Si*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 144.

[16] J.H. Wohlgemuth et al., *Progress in solarex crystalline silicon PVMat program*, The conference record of the 25th IEEE Photovoltaic Conference Specialists, 1996, p. 1181.

[17] H. Siethoff, *Macroscopic mechanical behavior of Si at high temperature*, 1998, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 122.

[18] G. Vanderschaeve, *Mechanical behavior of Si at low temperature*, 1998, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 136.

[19] T. Soma, H.-M. Kagaya e M.R. Brozel, *Thermal expansion coefficients of c-Si*, 1998, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 153.

[20] T.F. Ciszek, *Silicon for solar cells*, Crystal Growth of Electronic Materials, Edited by E. Kaldis, Elsevier Science Publishers, 1985.

[21] S.R. Lederhandler, *Infrared studies of birefringence in silicon*, J. Appl. Phys. **30**, 11, (1959) 1631.

[22] R.O. DeNicola e R.N. Tauber, *Effect of growth parameters on the residual stress and dislocation density of Czochralski-grown silicon crystals*, J. Appl. Phys. **42**, 11 (1971) 4262.

[23] M.C. Brito, J.C. Henriques, R.M. Gamboa, J.M. Serra, J.M. Alves e A.M. Vallêra, *Stress in silicon ribbons crystallized from a molten zone: A study of the influence of growth parameters*, Seventeenth European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2001.

[24] O.W. Dillon et al., *Dislocation dynamics of web type silicon ribbon*, J. Crystal Growth **82**, (1987) 50.

[25] P.W. Mertens, *Zone melting recrystallization of silicon films on amorphous substrates for silicon-on-insulator applications*, Katholieke Universiteit Leuven, Fakulteit Toegepaste Wetenschappen, Departement Elektrotechnik, IMEC, Belgica, 1991.

[26] I.E. Reis et al., *Electrical and mechanical properties of policrystalline solar cell silicon*, Eleventh E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Harwood Academic Publishers, Switzerland, 1993, p. 499.

[27] L.E. Katz, *Oxidation*, VLSI Technology, edited by S.M. Sze, 2nd Edition, McGraw-Hill Book Company, 1988, p. 98.

[28] S.K. Ghandhi, *VLSI Fabrication Principles: Silicon and Gallium Arsenide*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, 1994.

[29] W.C. Young, *Roark's Formulas for Stress and Strain*, McGraw-Hill Book Company, 6thEd., 1989.

[30] J.P. Kalejs e W. Schmidt, *High productivity methods of preparation of EFG ribbon silicon wafers*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 1822.

[31] R.S. Feigelson, *Growth of shaped crystal*, Cristal Growth in Science and Technology, International School of Crystallography 13th Course, NATO Advanced Study Institute, 1987.

[32] S.P. Nikanorov, P.I. Antonov, *Growth and properties of shaped crystals,* J. Crystal Growth **82**, (1982) 242.

[33] H. Ming Liaw, *Crystal Growth of Silicon*, Handbook of Semiconductor silicon Technology, Edited by W.C. O'Mara, R.B. Herring & L.P. Hunt, Noyes Publications, U.S.A., 1990, p. 94.

6. Distribuição e Efeitos das Impurezas

Neste capítulo põe-se em evidência o efeito de parâmetros de recristalização, como a velocidade e a largura da zona na distribuição das impurezas nas fitas. Mostra-se, em particular, o efeito adverso da velocidade (mesmo para valores da ordem dos que são correntemente utilizados) e da pequena largura da zona (necessidade de múltiplas passagens para conseguir o efeito desejado) no processo de refinação do material por segregação de impurezas. Apresentam-se para tal os princípios básicos da técnica de recristalização por zona fundida (ZMR). São referidos os efeitos da presença dos contaminantes do silício mais relevantes no trabalho desenvolvido, o oxigénio, o carbono e o azoto, mostrando as interacções que existem entre eles e com outras impurezas, assim como com defeitos cristalográficos, e evidenciando a existência de concentrações óptimas para alguns elementos. São apresentados resultados relativos à concentração destes contaminantes nas fitas produzidas e observações dos precipitados que lhes estão associados. Finalmente são indicados diversos tratamentos térmicos que, embora não tenham sido objecto de estudo no presente trabalho, são possibilidades de pós-processamento que já demonstraram notáveis incrementos de qualidade em materiais produzidos por outras técnicas de cristalização.

6.1 Coeficiente de Distribuição

As impurezas no silício designam-se por dopantes se são intencionalmente incorporadas, e contaminantes caso contrário. A incorporação de impurezas num material é determinada pela sua solubilidade sólida e coeficiente de distribuição (também designado como coeficiente de segregação ou de partição), definido como a razão da concentração de equilíbrio de um soluto no sólido e no líquido

$$k_0 = \frac{C_s}{C_l} \tag{6.1}$$

Pode determinar-se a partir do diagrama de fases pela razão entre as inclinações das linhas de *liquidus* e *solidus* na composição desejada [1]. Para o silício quase todas as impurezas têm $k_0 < 1$, ou seja baixam o ponto de fusão do silício. A solubilidade máxima (por cm^3) das impurezas relaciona-se com o coeficiente de distribuição, em boa aproximação, pela regra de Fischler [2, 3]

$$C_{max} = 5{,}2 \cdot 10^{21}\, k_0 \tag{6.2}$$

Fora das condições de equilíbrio, por exemplo a velocidades de crescimento elevadas, o sólido rejeita soluto a uma taxa tal que não existe tempo para homogeneização da composição do líquido (por convecção), formando-se uma camada enriquecida de soluto junto à interface e, assim, um gradiente de concentração no líquido. Por esta razão, durante a cristalização existe um transiente inicial na composição do sólido, embora muito rápido, no qual o coeficiente de distribuição varia do seu valor de equilíbrio k_0 para um valor efectivo $k > k_0$ que é dado por

$$k = \left[1 + \left(k_0^{-1} - 1 \right) \exp\left(-\frac{V\delta}{D} \right) \right]^{-1} \tag{6.3}$$

com V a velocidade de crescimento, D a difusividade do soluto do líquido e δ pode entender-se como a espessura da camada limite de difusão (embora não num sentido convencional). δ pode ter valores de 10^{-1} cm para um líquido quasi-quiescente a 10^{-3} cm para um líquido fortemente agitado (neste caso $k \cong k_0$, independentemente de V), sendo $5 \cdot 10^{-2}$ cm um valor típico para a técnica de Czochralski (CZ). Valores típicos de D, para 3 elementos comuns no silício são dados pela tabela 6.1 [3, 4, 5, 6].

	$D / 10^{-4} cm^2 s^{-1}$	k_0
B	1,8	0,8
C	1,5	0,07
Al	5,3	0,002

Tabela 6.1 Difusividades e coeficientes de distribuição de equilíbrio no silício para diversos elementos.

Da equação (6.3) constata-se que $k \rightarrow 1$ com a velocidade e que este valor é atingido tanto mais rapidamente quanto maiores forem k_0 ou δ, eliminando assim o efeito de segregação de impurezas, conforme pode ver-se, a título indicativo, no gráfico 6.1 para os elementos boro, carbono e alumínio. Verifica-se que, para o boro k tende rapidamente para k_0, o que é benéfico visto tratar-se de um dopante, garantindo assim a uniformidade da concentração em todo o material. No entanto para contaminantes como o carbono ou o alumínio a situação difere consideravelmente. Para o carbono são necessárias velocidades muito baixas para conseguir algum efeito de segregação. Para o alumínio e muitos metais de transição com coeficientes de distribuição baixos (10^{-3}-10^{-6}), para conseguir segregação apreciável na gama de velocidades interessantes para as técnicas de geração de fitas (até 25 $mm \cdot min^{-1}$), o fundido deve ser agitado, de forma a manter δ em valores suficientemente baixos. Isto significa que, dadas as condições de convecção do fundido, existe uma velocidade acima da qual, qualquer que seja o processo de cristalização, não é possível purificar o cristal por segregação de impurezas.

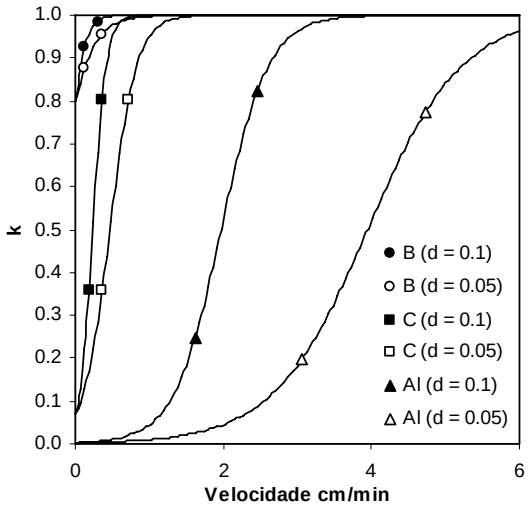


Figura 6.1 Coeficiente de segregação efectivo para 2 valores de espessura da camada limite de difusão (d) em função da velocidade de cristalização.

O coeficiente de distribuição é anisotrópico, podendo mesmo em alguns materiais (e.g. Te em InSn) ser k < 1 numa direcção cristalográfica e k > 1 noutra, isto pode originar instabilidades na interface sólido-líquido, como o aparecimento de facetas, estruturas celulares ou dendrites, por sobrearrefecimento constitucional (cf. sec. 4.5). Os materiais policristalinos por vezes exibem um comportamento anómalo relativamente ao coeficiente de distribuição devido à forte segregação nas fronteiras de grão. Por estas razões, sempre que possível deve aplicar-se convecção forçada ao líquido, para manter a sua composição homogénea, diminuindo assim a probabilidade de aparecimento de instabilidades e, por efeito da camada limite fina, aumentando a pureza do cristal. A agitação forçada pela rotação dos cristais durante o crescimento ou pela aplicação de campos magnéticos externos que induzem correntes de convecção no fundido são possibilidades que tem sido exploradas com sucesso no conhecido método de Czochralski [6, 7].

6.2 Recristalização por Zona Fundida (ZMR)

A variação da concentração de soluto no sólido recristalizado por zona fundida é dada por

$$C = C_0\left[1-(1-k)\exp\left(-\frac{kx}{l}\right)\right] \tag{6.4}$$

em que C_0 é a concentração inicial do material a recristalizar, x a distância (contada a partir do ponto de solidificação inicial) e l o comprimento a zona (na direcção de x). As unidades para C e C_0 são de fracção atómica, de massa ou molar. Caso as unidades sejam massa ou átomos por unidade de volume, deve dividir-se k pela razão das densidades do sólido pela do líquido $\alpha = \rho_s/\rho_l$ (para o silício $\alpha \cong 0{,}9$) A expressão é válida para $0 < x < L - l$, com L o comprimento total do material a recristalizar. Na parte final da cristalização ($L - l < x < L$) a acumulação de impurezas resulta numa distribuição que é dada pela equação da *solidificação normal* (direccionada segundo x)

$$C = C_0 k\left(1-\frac{x}{L}\right)^{k-1} \tag{6.5}$$

Da acumulação de soluto no líquido resulta assim que, na parte final, $C > C_0$. Deve notar-se também que do ponto de vista da purificação é vantajoso usar zonas tão largas quanto possível, no limite fazer l = L, o que é equivalente à fusão direccionada num cadinho. O gráfico 6.2 mostra a

variação da concentração de carbono no silício, em condições óptimas, isto é com $k = k_0$, para 4 situações distintas, com cristalização num comprimento total de 100 mm. Pode constatar-se que, mesmo com uma zona de apenas 2,5 mm de largura, para distâncias superiores a 100 mm deixa de haver segregação. Em condições mais realistas, isto é com $k > k_0$, e zonas possivelmente mais estreitas, a distância a partir da qual $C/C_0 = 1$ é muito menor.

Maior purificação é possível com múltiplas passagens da zona pelo cristal, sendo a distribuição limite (número de passagens infinito)

$$C = C_0 A \exp(Bx) \tag{6.6}$$

as constantes A e B obtêm-se de

$$A = BL\left[\exp(BL) - 1\right]^{-1} \quad \text{e} \quad k = Bl\left[\exp(BL) - 1\right]^{-1} \tag{6.7}$$

O inventor da técnica, W.G. Pfann, sugere para este fim o uso de uma máscara em frente da placa a recristalizar, com diversas fendas através das quais passa a radiação produzida, por exemplo, por uma lâmpada com reflector parabólico, de forma a produzir várias zonas que efectuam um varrimento simultâneo [6].

As equações (6.4-6.6) são válidas nas condições de *solidificação normal*, ou seja, com concentração homogénea no líquido e ausência de difusão no sólido. Estas condições são aproximadamente satisfeitas para taxas de solidificação grandes quando comparadas com a taxa de difusão do soluto no sólido mas pequenas quando comparadas com a taxa de difusão no líquido. Para velocidades muito baixas as condições de equilíbrio (i.e. com difusão no sólido) são atingidas e a concentração vem

$$C = C_0 k_0 \left[1 + \frac{x}{L}(k_0 - 1)\right]^{-1} \tag{6.8}$$

Nestas condições a concentração de soluto, apesar de aumentar com x, nunca excede C_0, como sucede na solidificação normal. Esta é, por conseguinte, a situação de máxima purificação possível (por passagem).

Em todas as expressões anteriores assumiu-se k constante, o que é manifestamente uma aproximação para estreitos limites de concentrações do soluto. À medida que a zona avança no cristal a concentração de impurezas no líquido aumenta podendo atingir-se uma transformação invariante, eutéctica ou peritéctica e, neste caso, k poderá ter diferentes valores para as novas fases. Para gamas mais largas de concentração deverá pois, determinar-se a função de variação de k ou usar-se valores médios.

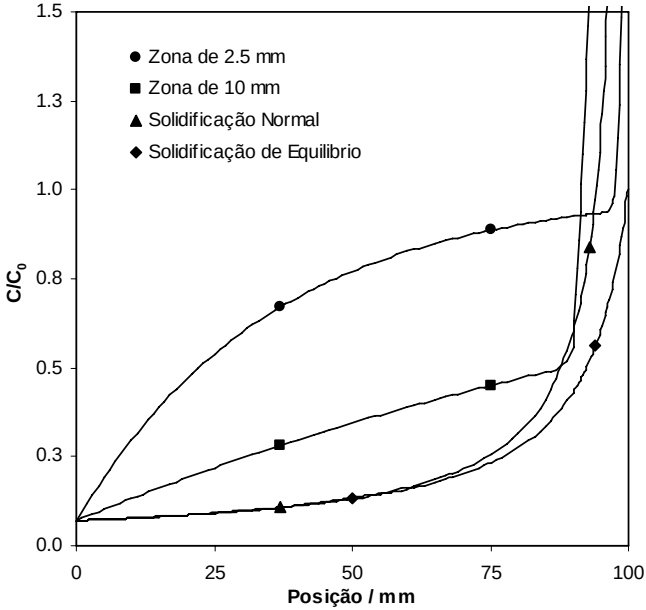


Figura 6.2 Concentração de carbono no silício em função da posição, numa fita de 100 mm de comprimento, para diversos métodos de cristalização.

A passagem da zona pelo cristal origina também transporte de massa devido à diferença de densidades do sólido e líquido [6, 8]. A contracção do líquido resulta em transporte no sentido da deslocação da zona e a expansão no sentido inverso. O mecanismo é semelhante ao do transporte de soluto pelo que, se desprezar-se o efeito da tensão superficial, as equações (6.4-6.6) são válidas nas mesmas condições, substituindo C pela a altura do sólido h e k pela razão das densidades α. Como o material solidifica sempre ao nível do líquido, a primeira parte do material a recristalizar apresenta uma depressão de uns 10% da altura do material original e, para uma zona de 2,5 mm de largura, atinge 99% da altura original em apenas 6,5 mm de recristalização. Para zonas mais largas esta depressão prolonga-se em maiores distâncias (26 mm para uma zona de 10 mm de largura). O material que falta nesta depressão é transportado para o final da fita (área de solidificação normal – cf. sec. 4.4). Note-se, todavia, que em certas condições os efeitos superficiais são dominantes pelo que não podem desprezar-se. Isto sugere que a recristalização, quando realizada na vertical, se realize para cima de maneira a que a forma do menisco compense parcialmente este efeito.

6.3 Efeitos das Principais Impurezas: Oxigénio, Carbono e Azoto

Nesta secção serão referidos os efeitos no silício da presença dos seus contaminantes mais comuns, a saber, o oxigénio, o carbono e o azoto. A interacção sinérgica destas impurezas com o silício ou entre si, assim como com defeitos estruturais pontuais, como lacunas e auto-intersticiais, ou extensos como deslocações e falhas de empilhamento, origina frequentemente complexos electricamente activos que degradam a qualidade do material e devem, por isso, ser evitados.

Heterogeneidades microscópicas devidas à presença de defeitos volúmicos como precipitados são particularmente frequentes no silício. A segunda fase pode nuclear na interface sólido-líquido ou em partículas estranhas no fundido ou na sua superfície. No primeiro caso a partícula precipitada cresce por difusão das espécies necessárias até que o avanço da interface a absorva. No segundo caso as partículas podem ser empurradas pela interface até atingirem um tamanho crítico para a sua incorporação na matriz sólida. As velocidades de crescimento elevadas não só são a causa da sobressaturação com as impurezas (v. sec. 6.1) mas também aumentam o número e reduzem o tamanho das partículas precipitadas [9].

6.3.1 Oxigénio

O oxigénio é, do ponto de vista tecnológico, o contaminante mais importante no silício – e por conseguinte também o mais estudado. Isto deve-se à utilização, generalizada na indústria, de cadinhos de quartzo como recipientes para o fundido. O material assim produzido encontra-se geralmente saturado de oxigénio em solução sólida, proveniente da dissolução do cadinho, devido ao elevado coeficiente de distribuição ($k_0 \cong 1$) e baixo coeficiente de difusão no sólido.

O oxigénio é intersticial no silício, formando ligações com 2 átomos de silício adjacentes (Si_2O), este complexo é electricamente inactivo, no entanto complexos que incluam mais átomos de oxigénio, que podem formar-se durante o processamento do material, são activos [2, 10]. Alguns autores sugerem também que a transição do oxigénio para posições substitucionais torna-o electricamente activo [11].

O limite de solubilidade do oxigénio no silício líquido é de $2{,}1 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} e no sólido de $2{,}6 \cdot 10^{18}$ cm^{-3}, ambos à temperatura de fusão. Estes valores excedem num factor de 2 os regularmente encontrados em amostras de material CZ [12]. A concentração relatada para materiais policristalinos é de 10^{16}-10^{17} cm^{-3} (dependendo da posição de amostragem no lingote) para o processo Bridgman (e afins) e inferior a 10^{18} cm^{-3} para fitas EFG [13, 14]. A

concentração de equilíbrio no silício reduz-se, naturalmente, com a temperatura, mas a taxa de arrefecimento em muitos casos não é suficientemente lenta para evitar a (sobre)saturação do material com oxigénio.

O método mais usual de medida da concentração de oxigénio no silício é a espectroscopia de infravermelhos, que mostra claramente um pico de absorção para o oxigénio intersticial em 1106 cm^{-1} com largura a meia altura de 33 cm^{-1} [15]. As medidas efectuadas no presente trabalho não revelam, como era esperado, a presença de oxigénio em fitas processadas em atmosfera de árgon, incluindo as bifásicas, mas evidenciam claramente a sua presença, em concentrações próximas do limite de solubilidade, nas fitas processadas em atmosfera oxidante. Este resultado já era esperado, uma vez que a camada de óxido que encapsula a zona é o análogo ao cadinho nas outras técnicas. A referência [16] indica que para uma concentração de oxigénio inferior a 7% (em volume) na atmosfera não há incorporação no silício em quantidade detectável por espectroscopia de infravermelhos, embora possa formar-se à superfície uma fina camada de SiO_2. Relata adicionalmente que para concentrações de oxigénio na atmosfera de 3-7%, formam-se depósitos de pó de cor branco-amarelada na superfície das fitas e nas paredes do forno, também observados no presente trabalho (v. sec. 4.2), atribuíveis à geração de óxidos voláteis de silício. Isto deve-se à elevada pressão de vapor do SiO_2 (2 mbar) à temperatura de fusão do silício, o que origina a sua evaporação do fundido [2, 17].

As elevadas concentrações de oxigénio encontradas nas fitas recristalizadas em atmosfera oxidante pela presente técnica, não são em si mesmas, indicativas de um material de baixa qualidade. Deve notar-se que os monocristais produzidos pela técnica CZ têm concentrações idênticas. Na verdade a presença de oxigénio em solução sólida em níveis de $0{,}8\text{-}1{,}2\cdot10^{18}$ cm^{-3} é desejável. Este aumenta a resistência mecânica do silício (em ~25% [18]) por um mecanismo equivalente ao endurecimento por solução ou por dispersão (no caso de *pequenos* núcleos de óxido [19]) em ligas metálicas, ou seja por bloqueamento das deslocações, retardando a sua mobilidade. Estudos em materiais com baixa concentração de oxigénio ($\sim10^{17}cm^{-3}$) mostraram um excessivo deslizamento plástico dos cristais durante tratamentos térmicos. A perda de oxigénio da matriz por precipitação, propiciada pela saturação com este elemento, resulta num rápido amaciamento do material, com geração de deslocações e falhas de empilhamento pelos próprios precipitados. Estes têm um volume de mais de 2 vezes o do silício consumido e um coeficiente de expansão muito diferente do da matriz o que tem como efeito final uma inaceitável deformação estrutural das placas de silício [20, 21, 22, 23]. No entanto, como se verá adiante, os precipitados podem ser úteis como centros de captura de impurezas metálicas das regiões activas dos dispositivos (*gettering*).

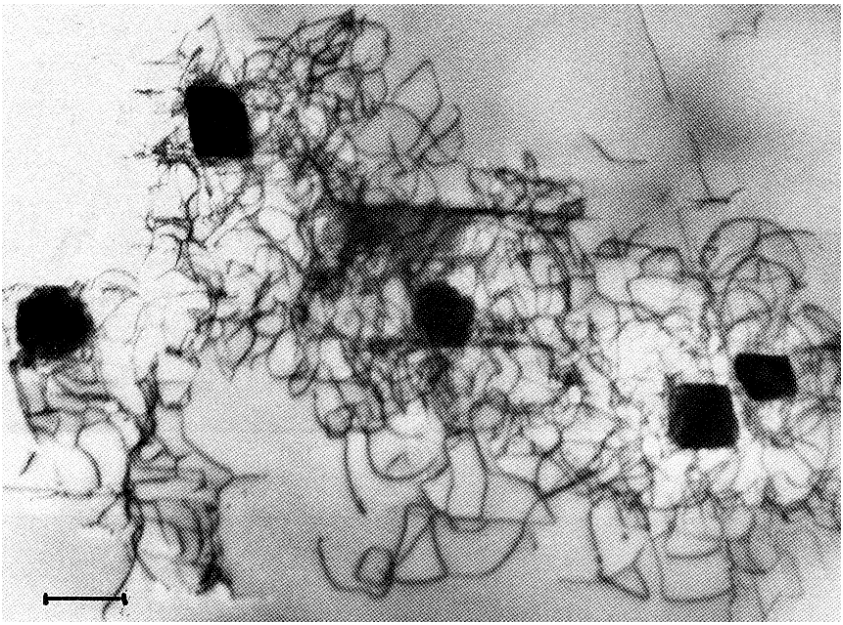


Figura 6.3 Emaranhado de deslocações em torno de precipitados de $NiSi_2$. Este tipo de impureza não apresenta precipitação preferencial nas fronteiras de grão. A marca no canto inferior esquerdo representa cerca de 0,5 μm. A fotografia foi obtida por microscopia electrónica de transmissão (e extraída de [14]).

Em tratamentos térmicos suficientemente longos a concentração do oxigénio tende para o seu valor de equilíbrio termodinâmico e o excesso difunde-se para fora da amostra junto à superfície e precipita no volume, pelo que a densidade de precipitados não é homogénea em todo o material. Abaixo de 500ºC observa-se uma perda substancial do oxigénio dissolvido sem formação de precipitados excessivamente grandes [25, 26]. A densidade destes em amostras de CZ de alta qualidade, com uma concentração inicial de oxigénio de 0,8-1,2·10^{18} cm^{-3}, foi estudada por microscopia de varrimento de infravermelhos (SIRM), após um tratamento térmico de 16 h a 750ºC + x h a 900ºC. Verificou-se que para x = 24 h a densidade final era de 3·10^{5} cm^{-3}, para x = 48 h de 7·10^{6} cm^{-3} e para x = 96 h de 1,5·10^{7} cm^{-3} [27]. Para temperaturas mais elevadas, o tratamento de 4 h a 800ºC + 8 h a 1000ºC, resulta numa densidade final de 1,5·10^{10} cm^{-3} [25]. Acima de 1000ºC os precipitados parecem ausentes da superfície, uma vez que o oxigénio difunde-se para fora do material [18]. Para períodos mais longos pode conseguir-se a precipitação total do oxigénio, por exemplo 216 h a 750ºC precipita 8,5·10^{11} cm^{-3} [28]. Nestes casos comprova-se a precipitação do oxigénio na matriz pela observação de que a banda de

absorção inicial em 1106 cm^{-1}, no espectro de infravermelhos, fica agora escondida por bandas largas centradas em 1095 cm^{-1} e 1230 cm^{-1}, que indicam a transição do oxigénio de posições intersticiais para posições ligadas do tipo SiO_x [25].

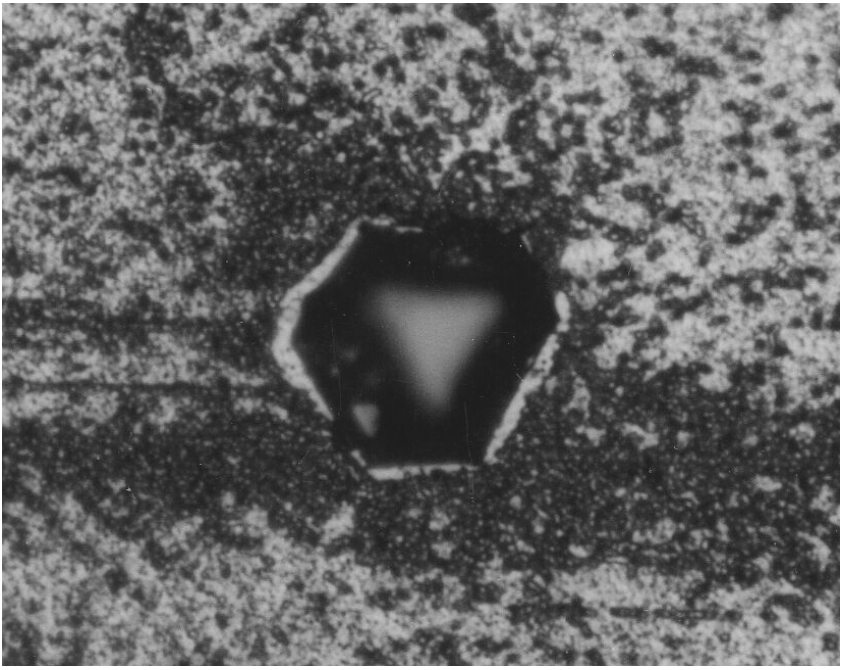


Figura 6.4 Precipitado poliédrico de grandes dimensões, provavelmente de SiO_2, numa fita de STTRECH por deformação plástica do bordo recristalizada a 4,17 $mm \cdot min^{-1}$ com T_r = 1,67. Os pontos escuros são crateras de ataque químico (*etch pits*), indicadoras de uma grande densidade de deslocações na vizinhança do precipitado. Pode também observar-se, sobretudo do lado esquerdo, linhas de crateras possivelmente indicadoras de falhas de empilhamento induzidas por oxidação (OSF – v. sec. 7.6). Área da fotografia: 150 x 120 μm^2.

Os precipitados de oxigénio têm morfologias diversas dependendo da temperatura de recozimento. Se este se realizar a 600ºC durante 250 h obtém-se precipitação praticamente completa sob a forma de partículas de SiO_x ($1< x < 2$) amorfas, cuja dimensão média é cerca de 0,1 μm [14, 15, 17]. Na gama de baixa temperatura (650-950ºC) formam-se lamelas e na de alta temperatura (950-1200ºC) poliedros. Os poliedros exibem menor razão superfície/volume, e por conseguinte um estado de menor energia para esta fase, sendo limitados por planos de energia interfacial mínima (111) e (100) [18]. As referências [29, 30] apresentam fotografias deste tipo de

precipitados, de forma cubo-octaédrica muito semelhantes à da fotografia 6.4, embora neste caso com dimensões muito maiores do que as usuais. Esta é a única fita onde foram observados precipitados com contraste significativo com a matriz, o que se justifica pelas elevadas velocidades de processamento, que não dão tempo para apreciável precipitação e crescimento dos núcleos formados [31].

Recentemente tem-se dado muita atenção ao problema da degradação do rendimento das células (até 5% absolutos) realizadas em materiais mono- e policristalinos com elevadas concentrações de oxigénio e boro, quando expostas à luz. O efeito quase não se observa em materiais com baixos níveis de oxigénio e alta resistividade. Aparentemente a formação, por fotoactivação, de uma elevada concentração de complexos intersticiais de oxigénio e boro, com secção eficaz de captura de electrões muito alta, parece ser responsável por este efeito [32, 33, 34].

6.3.2 Carbono

O carbono pode ser utilizado como cadinho para o fundido ou, mais usualmente, como susceptor de aquecimento e também para isolamento térmico, pelo que se encontra na atmosfera dos fornos de cristalização, podendo reagir com óxidos evaporados do fundido e ser transportado, em fase gasosa, para o líquido sob a forma de CO. O revestimento (por CVD) destes componentes com SiC e o uso de um fluxo de árgon bem controlado diminui a taxa de difusão de carbono, mantendo baixo o seu nível nos materiais finais.

O carbono, assim como os dopantes do silício em geral, é substitucional. Embora seja electricamente inactivo, dependendo do processamento, pode formar defeitos activos, em particular no caso de precipitar sob a forma de SiC. As várias fases do SiC são também semicondutores com hiatos entre 2,2 e 3,2 eV, e a sua presença no silício degrada substancialmente a qualidade do material [9, 14, 35, 36].

O limite de solubilidade do carbono no silício líquido é de $4 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} e no sólido de $3{,}5 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}, ambos à temperatura de fusão [5]. A concentração relatada para materiais policristalinos é de 10^{16}-10^{17} cm^{-3} (dependendo da posição de amostragem no lingote) para o processo Bridgman (e afins) e inferior a 10^{17} cm^{-3} para fitas EFG [13, 14]. O revestimento dos componentes de carbono dos fornos com SiC é susceptível de reduzir o seu nível nos materiais a valores inferiores a 10^{16} cm^{-3}.

A banda de absorção do carbono localiza-se em 605 cm^{-1} (a 300 K) [5], apresentando um pico estreito com largura a meia altura é 6 cm^{-1} [37]. A proximidade deste pico de uma forte banda de absorção da rede do silício em 610 cm^{-1}, aumenta sensivelmente a margem de erro nas medidas. Os espectros tomados, no presente trabalho, nas fitas da variante óptico-

resistiva com bordos suportados por placas de grafite, revelam claramente a presença de carbono, provavelmente em concentrações próximas da de saturação, embora esta não tenha sido quantificada. As placas de suporte nestas fitas não foram previamente revestidas de SiC, mas uma camada deste composto forma-se imediatamente ao contacto com o líquido reduzindo a posterior taxa de difusão de carbono para o fundido.

Nos materiais em que há contacto directo com o fundido o conteúdo de carbono no líquido é superior ao limite de solubilidade até uma distância de vários centímetros da interface, pelo que se formam partículas de SiC de 1-10 μm (e por vezes maiores), em especial ao longo das fronteiras de grão e falhas de empilhamento sob forma de lamelas ou eutéctico [39, 40]. A nucleação dos precipitados ocorre muito provavelmente na fase líquida, uma vez que a difusão de carbono no sólido é muito baixa, e o subsequente crescimento ocorre por difusão a partir do líquido, terminando quando a interface de solidificação acaba por envolver a partícula formada. [14, 36]. As partículas agem como centros de nucleação para novos grãos de silício, limitando o seu crescimento. Persiste alguma duvida quanto a se o precipitado da fotografia 6.4 representa uma fase SiO_2 ou SiC, devido à semelhança das mesmas (cf. [14]), no 2º caso a sua presença poderia atribuir-se à contaminação acidental da amostra por uma partícula de grafite. Todavia nas fitas recristalizadas com bordos suportados por placas de grafite, a presença de inclusões de carbono nos bordos é evidente.

Tratamentos térmicos prolongados a temperatura elevada (650-850ºC) reduzem a concentração de carbono em solução sólida provavelmente devido à precipitação de SiC. A temperaturas inferiores o carbono está basicamente imóvel, embora possa reagir com outras impurezas, em particular com o oxigénio e também com metais (Fe, Al, etc.), formando compostos. A respeito das fitas produzidas pela técnica EFG relata-se que são necessárias temperaturas da ordem de 1150ºC para afectar significativamente a concentração de carbono, especialmente na presença de oxigénio. Contudo verificou-se que o coeficiente de difusão do carbono no silício depende criticamente da atmosfera em que o processo é efectuado. A atmosfera usual para difusões é de azoto, mas se for substituída por uma de árgon aquele coeficiente é incrementado de um factor de 3, e por uma de fosfina de um factor até 70, o que permite reduzir a poucas horas a duração dos tratamentos térmicos [5, 39, 41, 42].

Verifica-se que a solubilidade e taxa de precipitação do oxigénio no silício aumenta na presença de carbono sendo este consumido no tratamento de precipitação. Parece haver uma interacção atractiva entre o oxigénio e o carbono no silício, o que é compreensível visto que o primeiro origina uma expansão da rede enquanto que o segundo uma contracção, pelo que os precipitados de um actuam como centros de nucleação para os do outro sinérgicamente [2, 14, 43]. A precipitação do oxigénio activa a

emissão de auto-intersticiais de silício para compensar o aumento de volume (v. sec. 7.6). Se átomos de carbono estiverem presentes e estes forem suficientemente móveis, a sua segregação na interface do óxido pode compensar aquele aumento de volume, o que resulta num alivio das tensões da rede [39, 44]. Assim, a razão óptima das concentração de oxigénio e carbono, também do ponto de vista de captura de impurezas (*gettering*) e aumento do comprimento de difusão dos portadores minoritários no silício, é próxima de 1 como indica o gráfico 6.5 [35 45]. O efeito de relaxação das tensões induzidas pelos precipitados de oxigénio não é, todavia, exclusivo do carbono. Os metais de transição, que são também substitucionais, formam frequentemente fases do tipo MSi_2 (e.g. $FeSi_2$, $NiSi_2$ e $CoSi_2$) que também aumentam a taxa de nucleação e de crescimento de precipitados de oxigénio, reduzindo as tensões induzidas na rede [43, 51, 52].

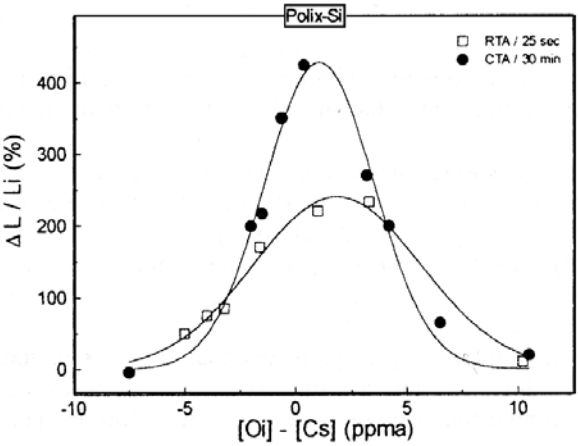


Figura 6.5 Influência do excesso de carbono substitucional (C_s) ou oxigénio intersticial (O_i) no comprimento de difusão, depois de um *gettering* (v. sec. 6.4) de 25 s por RTA (*Rapid Thermal Annealing*) ou 30 min de CTA (*Classical Thermal Anealing*), em silício policristalino da marca *Polix* [45].

6.3.3 Azoto

O azoto é outro importante contaminante do silício, podendo ser incorporado em fase gasosa, por contaminação da atmosfera dos fornos com ar ambiente ou por contacto do fundido com os revestimentos de Si_3N_4 dos cadinhos de quartzo. Estes revestimentos são usados com a finalidade de redução da taxa de difusão de oxigénio para o fundido e da aderência dos lingotes ao cadinho, embora à custa da maior probabilidade de inclusão de precipitados de Si_3N_4 [37].

O azoto é substitucional e existe no silício sob a forma de dímeros N_2 fortemente ligados, o que explica a sua baixa solubilidade e baixa actividade eléctrica. O coeficiente de distribuição e a solubilidade sólida de equilíbrio são muito baixos, respectivamente $7 \cdot 10^{-4}$ e $(4,5 \pm 1) \cdot 10^{15}$ cm^{-3} ($6 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} no líquido). Todavia a solubilidade aumenta rapidamente com a velocidade de cristalização, por exemplo, aumenta para o dobro do valor de equilíbrio a apenas 2,5 $mm \cdot min^{-1}$. No espectro de infravermelhos apresenta picos de igual intensidade a 963 e 764 cm^{-1} [48].

Mesmo em concentrações muito baixas, o azoto tem um forte efeito de bloqueamento das deslocações, aumentando a resistência mecânica do cristal e suprimindo alguns tipos de defeitos [18, 46, 47]. Os cristais produzidos pela técnica FZ (*Float-Zone*), na ausência de oxigénio em quantidades suficientes, são mecanicamente fortalecidos com azoto [49]. Forma também complexos com o oxigénio, incrementando a precipitação deste em grau muito maior do que o mesmo efeito bem conhecido do carbono [50].

6.4 *Gettering* e Passivação

Gettering pode definir-se como um tratamento térmico destinado à mobilização e neutralização de impurezas activas, principalmente metais de transição, das zonas críticas do ponto de vista da operação de um dispositivo electrónico, para regiões de maior solubilidade para essas impurezas, onde a sua presença não seja problemática, podendo posteriormente ser removidas, por exemplo, por ataque químico. As diversas hipóteses apontadas para os mecanismos de actuação deste efeito, exploram a interacção entre as impurezas e os defeitos estruturais, nomeadamente deslocações, geradas pela precipitação de oxigénio (SiO_2) ou fósforo (SiP), devido ao grande aumento de volume e emissão de auto-intersticiais que lhes estão associados. Estes defeitos constituem-se assim como centros de captura e precipitação das referidas impurezas. A difusão das espécies é auxiliada pela presença das deslocações, que são autênticos *tubos de difusão*. O fósforo é frequentemente introduzido no silício, para formação de junções n-p pouco abaixo da superfície dos dispositivos. A elevada concentração deste elemento deforma consideravelmente a rede e parece estar na origem de uma rede regular plana de deslocações entre a superfície e a referida junção [11, 18, 51, 52, 53]. Nas células fotovoltaicas realiza-se um efeito semelhante por difusão de alumínio na superfície traseira dos dispositivos, que forma uma liga com o silício onde as impurezas segregam-se preferencialmente. Este tratamento térmico pode realizar-se simultaneamente com a difusão de

fósforo, a alta temperatura (~1000ºC) e resulta em dramáticas melhorias no desempenho das células [55].

Ao contrário do que sucede noutros dispositivos electrónicos, nas células fotovoltaicas todo o volume do dispositivo é activo, pelo que não basta remover impurezas apenas de uma das partes deste. Como os tratamentos com fósforo e alumínio limitam-se às áreas superficiais, é necessário encontrar soluções alternativas para neutralizar ou *passivar* o volume do dispositivo. Isto faz-se correntemente por hidrogenação. O hidrogénio é particularmente efectivo por saturar as ligações pendentes de átomos de silício que não estão coordenados tetraédricamente, ao longo de defeitos extensos como deslocações, falhas de empilhamento e fronteiras de grão, e pela formação de hidretos com as impurezas metálicas. A terminação das ligações electricamente activas elimina também os níveis de energia que lhes são inerentes (v. sec. 8.2).

Outro desenvolvimento recente é a nitretação das superfícies dos dispositivos. O efeito passivante da camada de SiN parece dever-se à retenção do hidrogénio na matriz, tendo a vantagem adicional de reduzir as perdas por reflectividade da superfície (v. sec. 8.5). Em materiais policristalinos de baixa qualidade inicial já foram obtidos ganhos no comprimento de difusão superiores a 450% com *gettering* por P+Al, passivação do volume por H e da superfície por SiN [38, 54, 56]. Mesmo para os materiais *Eurosil* e *Baysix*, que têm uma boa qualidade inicial, aumentos muito significativos no comprimento de difusão podem realizar-se quando passivados com hidrogénio a 350-375ºC durante 90-120 min, ou apenas 30 min a 350ºC para o material EFG (v. sec. 8.4) [24].

6.5 Referências

[1] S.K. Ghandhi, *VLSI Fabrication Principles: Silicon and Gallium Arsenide*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, 1994.

[2] H. Ming Liaw, *Crystal Growth of Silicon*, Handbook of Semiconductor silicon Technology, Edited by W.C. O'Mara, R.B. Herring & L.P. Hunt, Noyes Publications, U.S.A., 1990, p. 94.

[3] S. Kobayashi, *Si melt growth: segregation of light elements, dopants and heavy metals*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 16.

[4] B. Pajot, *Segregation coefficient of O in c-Si*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 484.

[5] S.J. Pearton, *Segregation coefficient, solubility and IR absorption of C in c-Si*, in Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 503.

[6] W.G. Pfann, *Zone Melting*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, USA, 1966.

[7] R.A. Laudise, *The growth of single crystals*, Prentice-Hall Inc., 1970.

[8] P.W. Mertens, *Zone melting recrystallization of silicon films on amorphous substrates for silicon-on-insulator applications*, Katholieke Universiteit Leuven, Fakulteit Toegepaste Wetenschappen, Departement Elektrotechnik, IMEC, Belgica, 1991.

[9] B. Chalmers, *High speed growth of sheet crystals*, J. Crystal Growth **70**, (1984) 3.

[10] I.E. Reis et al., *Electrical and mechanical properties of policrystalline solar cell silicon*, Eleventh E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Harwood Academic Publishers, Switzerland, 1993, p. 499.

[11] M.A. Green, *High efficiency silicon solar cells*, Trans Tech Publications, Switzerland, 1987.

[12] B. Pajot, *Solubility of O in c-Si*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 488.

[13] C. Häβler et al., *Multicrystalline Baysix^R silicon for high-efficient solar cells from the new Freiberg production facility*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 1886.

[14] H.J. Möller, *Semiconductors for Solar Cells*, Artech House, Norwood, 1993.

[15] B. Pajot, *O-related IR absorption in c-Si*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 492.

[16] J.M.A. Serra, *Estudo de um Processo de Preparação de Fitas de Silício para Aplicação Fotovoltaica*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 1995.

[17] S.J. Pearton, *Precipitation, segregation and IR absorption of O in c-Si*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p.499.

[18] C.W. Pearce, *Crystal Growth and Wafer Preparation*, VLSI Technology, Edited by S.M. Sze, 2nd Edition, McGraw-Hill Book Company, 1988, p. 9.

[19] Landolt-Börnstein, *Numerical data and functional relationships in science and technology*, Edited by K.-H. Hellwege e O. Madelung, Vol.17 - Semiconductors, Springer-Verlag, 1984.

[20] L.E. Katz, *Oxidation*, VLSI Technology, edited by S.M. Sze, 2nd Edition, McGraw-Hill Book Company, 1988, p. 98.

[21] W.C. O'Mara, *Oxygen, Carbon and Nitrogen in Silicon*, in Handbook of Semiconductor silicon Technology, Edited by W.C. O'Mara, R.B. Herring & L.P. Hunt, Noyes Publications, U.S.A., 1990, p. 451.

[22] W.M. Bullis, *Silicon Material Properties*, Handbook of Semiconductor silicon Technology, Edited by W.C. O'Mara, R.B. Herring & L.P. Hunt, Noyes Publications, U.S.A., 1990, p. 347.

[23] K.V. Ravi, *Struture of extended defects in Si*, Properties of Silicon, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, U.K., 1988, p. 247.

[24] M. Spiegel et al., *Investigation of hidrogen diffusion, effusion and passivation in solar cells using different multicrystalline silicon base materials*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 1685.

[25] L.T. Canham, *IR absorption due to O in Si*, Properties of Silicon, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, U.K., 1988, p. 308.

[26] H. Zimmermann e R. Falster, *Investigation of the nucleation of oxygen precipitates in Czochralski silicon at an early stage,* Appl. Phys. Lett. **60**, 26, (1992) 3250.

[27] M. Stemmer et al., *Scanning infrared microscopy applied to oxygen precipitates containing silicon wafers*, Twelfth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, UK, 1994, p. 1794.

[28] R. Bouchard et al., *Distribution of SiO_2 precipitates in large, oxygen rich Czochralski-grown silicon single crystals after annealing at 750ºC*, J. Appl. Phys. **77**, 2, (1995) 553.

[29] K. Sueoka et al., *Morphology change of oxide precipitates in CZ silicon during two-step annealing*, J. Electrochm. Soc., **141**, 12, (1994), 3588.

[30] K. Enisherlova, T. Rusak, M. Mil'vidskii e V. Reznick, *Effect of native point defects on morphology of gettering centres in CZ-silicon wafers*, Materials Science and Engineering B36 (1996) 120.

[31] R.C. Newman et al., *Self-interstitials and thermal donor formation in silicon: new measurements and a model for the defects*, J. Phys. C: Solid State Phys., **16**, (1983) 667.

[32] J. Schmidt e A. Cuevas, *Progress in understanding and reducing the light degradation of CZ silicon solar cells,* Sixteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, James & James (Science Publishers), UK, 2000, p.1193.

[33] S. Sterk et al., *Investigation of the degradation of crystalline silicon solar cells*, Fourteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1997, p. 85.

[34] S.W. Glunz et al., *On the degradation of CZ-Silicon solar cells*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion,

Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 1343.

[35] J.C. Muller e S. Martinuzzi, *Multicrystalline silicon material: Effects of classical and rapid thermal processes*, J. Mater. Res., **13**, 10 (1998), 2721.

[36] C.Cabanel et al., *Role of carbon on the electrical activity of directional solidification polysilicon*, Seventh E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, D. Reidel Publishing Company, The Neatherlands, 1987, p. 708.

[37] K. Graff, *IR Spectrometry*, Analysis of Microelectronic Materials and Devices, Edited by M. Grasserbauer e H.W. Werner, John Wiley & Sons, 1991.

[38] M.L. Rock et al., *Process induced improvements in polycristaline silicon-film solar cells*, The conference record of the 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1990, p. 634.

[39] J.-C. Duby e F. Durand, *Impurity interactions in solar grade silicon, a physico-chemical point of view*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 1579.

[40] S. Möller e H.J. Möller, *An Investigation of the formation of silicon carbide precipitates in metallurgical silicon*, Ninth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1989, p. 439.

[41] B. Pivac et al., *Oxigen influence on carbon redistribution in thermally treated EFG poly-Si*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 1657.

[42] K.G. Barraclough e R.C. Newman, *Diffusion of C in c-Si*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 506.

[43] K.V. Ravi, *Struture of C- and O-related defects in Si*, Properties of Silicon, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, U.K., 1988, p. 252.

[44] B.L. Sopori et al., *One sun crystalline silicon materials research: current direction and future needs*, The conference record of the 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1990, p. 653.

[45] K. Mahfoud et al., *About the effects of oxygen and carbon on the gettering effectiveness in silicon*, Thirteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1995, p. 1542.

[46] K. Sumino e I. Yonenaga, *Dislocation mobilities in c-Si*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 113.

[47] W.M. Bullis, H.R. Huff, *Silicon for microelectronics*, The Encyclopedia of Advanced Materials, Edited by D. Bloor, R.J. Brook, M.C. Flemngs e S. Mahajan, Pergamon, UK, 1994, p. 2478.

[48] M. Suezawa, *Nitrogen in c-Si*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 538.

[49] NREL Silicon Materials Research, 01/12/99, . URL: http://www.nrel.gov/silicon/index.html.

[50] W. Ammon, P. Dreier, W. Hensel, U. Lambert e L. Köster, *Influence of oxygen and nitrogen on point defect aggegation in silicon single crystals*, Materials Science and Engineering B36 (1996) 33.

[51] H. Hieslmair, S.A. McHugo, A.A. Istratov e E.R. Weber, *Gettering of transition metals in c-Si: gettering techniques*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 783.

[52] H. Hieslmair, S.A. McHugo, A.A. Istratov e E.R. Weber, *Gettering of transition metals in c-Si: gettering in silicon technology*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 777.

[53] H. Poitevin et al., *Dislocation enhanced gettering of polycristalline silicon cells by aluminium*, Seventh E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, D. Reidel Publishing Company, The Neatherlands, 1987, p. 1127.

[54] H. Nagel et al., *Exceptionally high bulk minority-carrier lifetimes in block-cast multicrystalline silicon*, Fourteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1997, p. 762.

[55] A. Rohatgi et al., *Aluminum-enhanced PECVD SiN_x hidrogenation in silicon ribbons*, Sixteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, James & James (Science Publishers), UK, 2000, p. 1120.

[56] J.C. Muller e S. Martinuzzi, *Multicrystalline silicon material: Effects of classical and rapid thermal processes*, J. Mater. Res., **13**, 10 (1998) 2721.

7. Morfologia e Microestrutura

Neste capítulo analisam-se algumas características morfológicas e microestruturais das fitas produzidas, realçando a qualidade da superfície das fitas de recristalização simples em atmosfera oxidante e os problemas inerentes à camada de óxido nas fitas de STTRECH recristalizadas na mesma atmosfera. Não são esquecidos os problemas específicos das fitas recristalizadas em atmosfera inerte, nomeadamente os defeitos protuberantes que nelas ocorrem, sendo oferecidas explicações para os mesmos. A respeito da microestrutura são recordados alguns conceitos básicos sobre fronteiras de grão, maclas, falhas de empilhamento e deslocações (v. fig. 7.1), mecanismos de geração e efeitos na qualidade dos materiais, sendo dados exemplos destes defeitos nos materiais estudados, incluindo de alguns associados à recristalização superficial e à precipitação de oxigénio. Apresentam-se resultados relativos à dimensão característica de grão e densidade de deslocações nas diversas variantes de recristalização, sugerindo, em vários casos, tratamento térmicos específicos para reduzir a densidade dos defeitos observados, embora tal processamento não tenha sido realizado nos materiais obtidos pelas referidas técnicas.

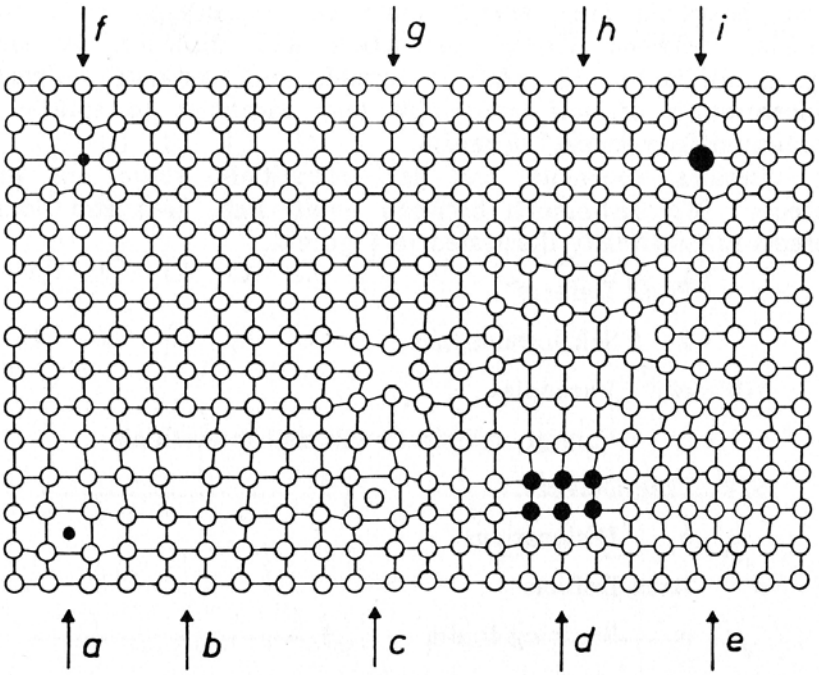


Figura 7.1 Tipologia dos defeitos que podem ocorrer nas fitas de silício produzidas: (a) Intersticial estranho, (b) deslocação, (c) auto-intersticial, (d) precipitado, (e) falha de empilhamento extrínseca e deslocação parcial, (f) substitucional estranho, (g) lacuna, (h) falha de empilhamento intrínseca e deslocação parcial, (i) substitucional estranho (fig. extraída de [1]).

7.1 Superfícies em Atmosfera Oxidante: Camada de Óxido

A superfície das fitas recristalizadas apresenta, em geral, um aspecto espelhado, o que é indicador de um baixo nível de rugosidade. As fitas de recristalização simples em atmosfera oxidante, em particular, exibem uma excelente qualidade da superfície, conforme pode constatar-se da fotografia 7.2. Contudo, mesmo nesta amostra foram observados desníveis longitudinais de 1 $\mu m \cdot mm^{-1}$ e transversais de 4 $\mu m \cdot mm^{-1}$. Apesar disto considera-se que para velocidades moderadas (<20 $mm \cdot min^{-1}$), a planaridade e a uniformidade da espessura das fitas obtidas nas diversas variantes, à excepção das de STTRECH em atmosfera oxidante, são satisfatórias. Devido ao aspecto espelhado das fitas de atmosfera oxidante, é difícil observar directamente defeitos na superfície, como fronteiras de grão e maclas, o que não sucede nas fitas recristalizadas em atmosfera inerte, nas quais estes são claramente visíveis.

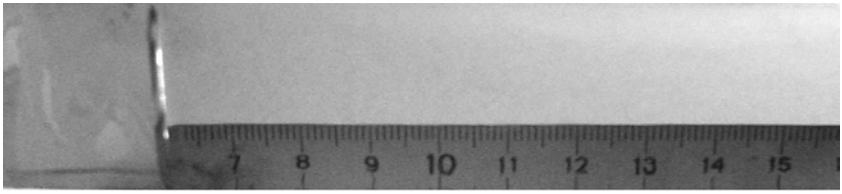


Figura 7.2 Aspecto da superfície de uma amostra com 25 mm de largura recristalizada em atmosfera oxidante a 30 mm·min^{-1}. Repare-se na planaridade da superfície pela reflexão da régua.

Todas as fitas de STTRECH em atmosfera oxidante apresentam, em maior ou menor grau, deformações estruturais devidas às tensões internas e à pequena espessura das mesmas, conforme explicado na secção 5.3. Além disso mostram uma acentuada irregularidade do bordo, especialmente para taxas de STTRECH elevadas, devido ao efeito conjunto da curvatura da zona nesta área e da variação de temperatura durante a recristalização, conforme referido na secção 3.4. Nesta e noutras variantes de recristalização são visíveis ondulações nas fitas com amplitude até 15 μm e período de 1,25 mm devidas a desalinhamentos e folgas ao nível do sistema de translação, que também concorrem para a supracitada irregularidade do bordo, e são indicativas da necessidade de melhorias a este nível.

Uma característica notória nas fitas de STTRECH em atmosfera oxidante é que exibem uma camada de óxido de espessura não uniforme, claramente fissurada e fragmentada, conforme indicado na secção 3.4, e que pode observar-se nas fotografias 7.3-7.6. Esta característica pode ver-se directamente nas fitas à saída do forno, mas revela-se particularmente evidente após um pequeno polimento químico (< 5 s). A razão das áreas de óxido fino O_f e óxido espesso O_e parece relacionar-se com a taxa de STTRECH real por

$$\frac{O_f}{O_e} = T_r - 1 \qquad (7.1)$$

Para T_r baixa (~1,1) existem poucas descontinuidades e a distribuição de fissuras na área recristalizada não é uniforme. Podem observar-se áreas com grande densidade, ou grandes fissuras, e outras praticamente não fissuradas. À medida que T_r aumenta a distribuição torna-se mais uniforme e a densidade de fissuras aumenta ao ponto de, em algumas áreas e para $T_n \geq 3$, haver coalescimento das fissuras finas em grossas.

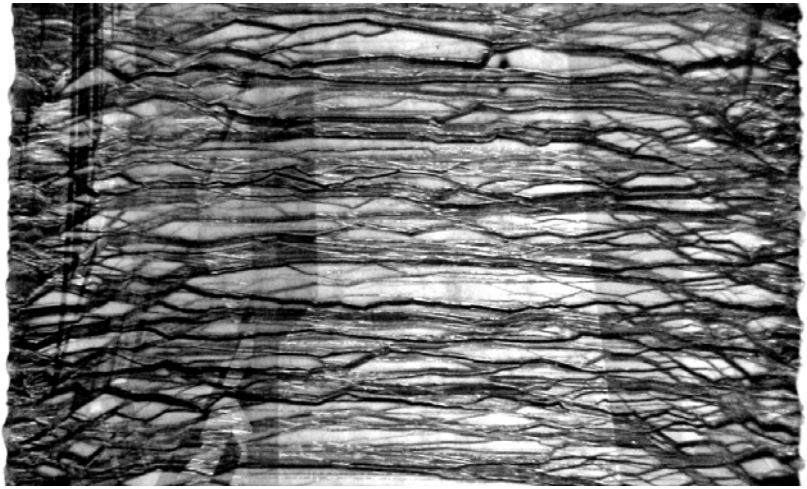


Figura 7.3 Fissuração da camada de óxido numa fita de STTRECH, com $T_r \cong 3$ e $V = 20$ mm·min^{-1}. Áreas claras constituem fragmentos da camada de óxido mais espessa.

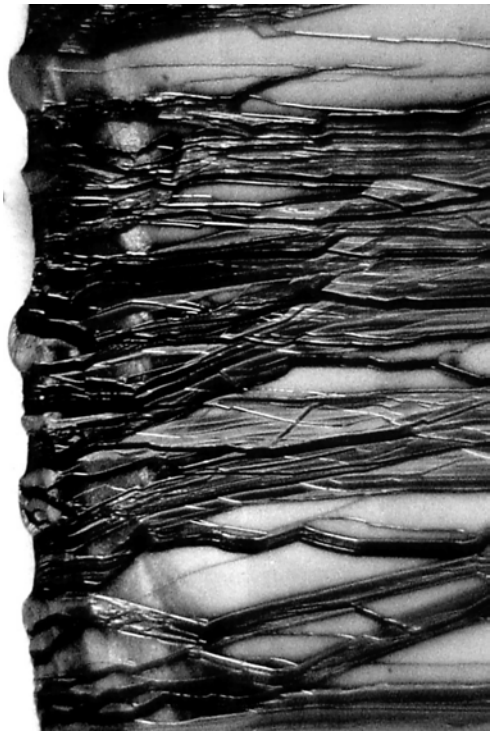


Figura 7.4 Pormenor do bordo de uma fita de STTRECH com $T_r \cong 3{,}35$ e $V = 20$ mm·min^{-1}.

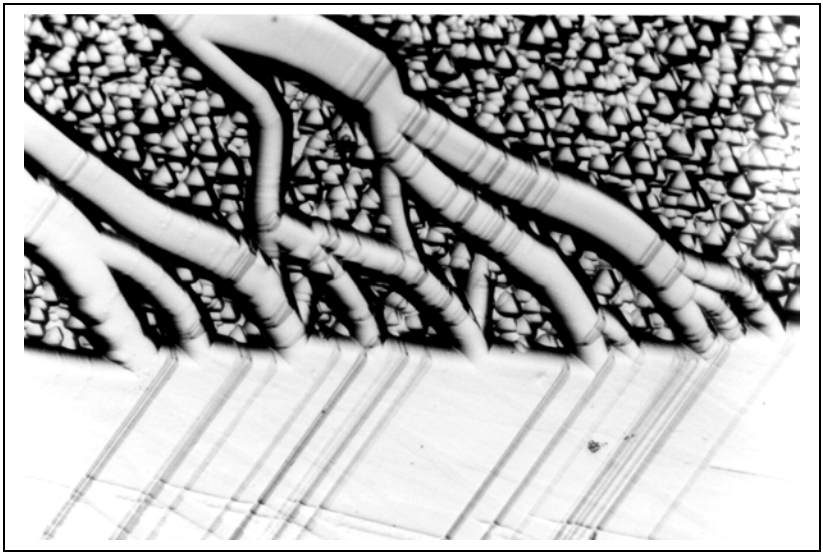


Figura 7.5 Aspecto da área fissurada da fotografia 7.3 ao mi croscópio. Área: $650 \times 430\ \mu m^2$.

Figura 7.6 Aspecto da área fissurada da fotografia 7.3 ao mi croscópio. Área: $250 \times 215\ \mu m^2$.

7.2 Superfícies em Atmosfera Inerte: Protuberâncias

Um fenómeno típico das fitas recristalizadas em árgon, independentemente da variante específica, é o aparecimento de protuberâncias na superfície principalmente ao longo das fronteiras de grão. O gráfico 7.7, obtido por um perfilómetro de agulha (Sloan Dektak IIA), ilustra este efeito num grão particularmente grande, embora níveis de rugosidade superiores ocorram frequentemente.

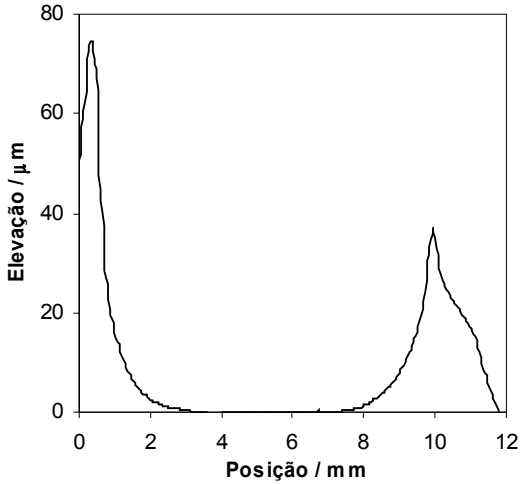


Figura 7.7 Perfil da superfície na vizinhança de fronteiras de grão protuberantes separadas entre si de cerca de 10 mm, num grão com 80 mm de comprimento, obtido por recristalização em árgon a 10 mm·min^{-1}.

No presente trabalho o defeito está ausente das fitas recristalizadas em atmosfera oxidante. Aparentemente a camada de óxido formada é suficientemente espessa para resistir a estas formações, conforme sugerido por outros investigadores [2, 3]. Contudo na recristalização de estruturas tipo SOI (*Silicon-On-Insulator*) as protuberâncias manifestam-se apesar do revestimento com uma camada de óxido. Este fenómeno tem sido observado também noutras técnicas de geração de fitas como EFG e S-R que apresentam rugosidade até uns 10 μm em algumas fronteiras de grão [4, 5].

Muitos investigadores observaram solidificação não uniforme do silício quando aquecido radiativamente (cf. sec. 4.5), isto é, a formação de gotas ou linhas de silício líquido ao longo das fronteiras de grão atrás da interface de solidificação, o presente trabalho confirma estas observações [6, 7, 8, 9, 10, 11]. Isto indica que o material junto à fronteira solidifica ligeiramente mais tarde do que no centro do grão, possivelmente devido à concentração de impurezas ao longo daquelas, o que origina uma depressão local no ponto de fusão,

sugerindo por conseguinte um mecanismo explicativo do tipo de sobrearrefecimento constitucional (cf. secs. 4.5, 6.1). Quando estes fios de líquido ou *inclusões líquidas* eventualmente solidificam, expandem-se originando forte compressão no sólido e formando protuberâncias na superfície. No entanto se estas inclusões líquidas forem apenas superficiais esta explicação para o fenómeno poderá não ser verosímil. Existem, contudo, outras possibilidades, associadas à presença de precipitados abaixo da superfície que geram forças compressivas, deformando-a e assim, originando pequenos montes – *hillock* (ou pequenas depressões – *pit* – no caso de forças tensoras), como é provavelmente o caso da fotografia 7.11 [12].

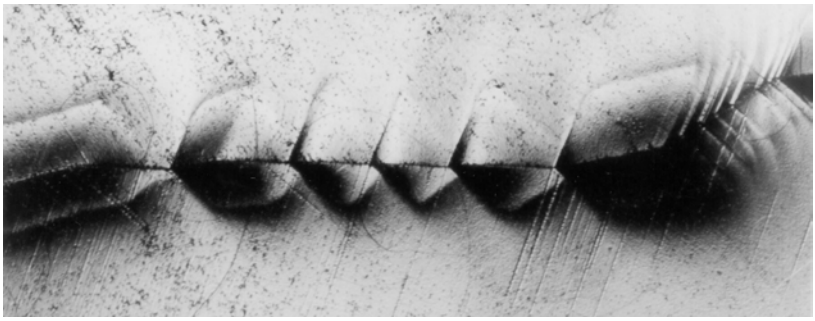


Figura 7.8 Protuberância numa fita de STTRECH por deformação plástica do bordo, recristalizada a 5,2 mm·min^{-1} com T_r = 2,43. Área da fotografia: 1,33 $\times$ 0,53 mm^2.

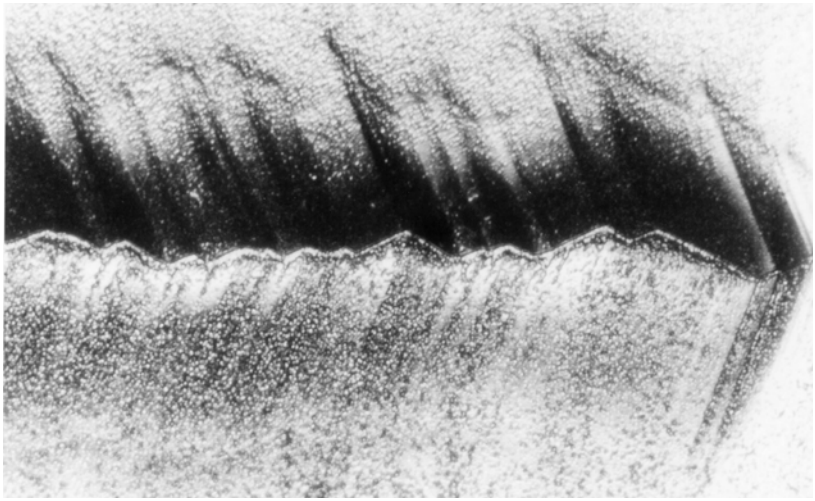


Figura 7.9 Protuberância numa fita de recristalização simples a 10 mm·min^{-1}. Área da fotografia: 1,16 $\times$ 0,70 mm^2.

Figura 7.10 Protuberâncias ao longo das fronteiras de grão.

Figura 7.11 Protuberância pontual (*hillock*) e lineares adjacentes.

7.3 Fronteiras de Grão

Designa-se por fronteira de grão a região entre dois cristais com diferente orientação cristalográfica. As fronteiras de grão constituem defeitos bidimensionais, e têm uma estrutura mais ou menos desordenada, contudo não são, em geral, regiões amorfas, têm uma ordem própria que representa o melhor ajuste atómico possível entre as interfaces que separam. Este ajuste pode frequentemente descrever-se em termos de uma estrutura de deslocações [13, 14, 15]. Os materiais de silício policristalino frequentemente contêm apenas fronteiras de grão altamente simétricas e com estruturas relativamente simples. Um estudo da morfologia das placas de material *Baysix* mostra que as fronteiras de grão neste material podem dividir-se fundamentalmente em duas categorias: Maclas e de orientação aleatória. Cerca de 50% de todas as fronteiras são do tipo macla, mesmo contando apenas os grãos maiores. Isto

significa que as orientações de uma grande parte, senão mesmo da maioria dos grãos, relativamente aos seus vizinhos está longe de ser aleatória, existem relações de simetria inerentes à fronteira do tipo macla (v. sec. 7.5). Ou seja, a microestrutura desenvolve-se a partir de um número muito menor de núcleos independentes do que poderia supor-se por uma observação rápida do material [16, 17].

Estudos teóricos e trabalhos com microscopia de transmissão (TEM) de alta resolução sugerem que nas fronteiras com elevado grau de simetria os átomos têm ligações parcialmente reconstruídas, enquanto que nas fronteiras aleatórias têm maior densidade de ligações pendentes. As fronteira de grão aleatórias, que são em geral fronteiras de grande ângulo, são electricamente mais activas do que as fronteiras que exibem maior simetria, que são em geral fronteiras de pequeno ângulo (v. sec. 7.4) ou maclas. Contudo, mesmo no segundo caso, o papel das fronteiras como centros de nucleação e precipitação de impurezas activas é o que as torna indesejáveis [18, 19].

No presente trabalho o material de partida para a recristalização é constituído por grão equiaxial. Como os grãos das áreas recristalizadas nucleiam nos grãos originais e dão-lhes continuidade (v. foto. 7.12), a dimensão média daqueles aumenta com a do grão original. Tratando-se de um processo de solidificação direccionada a estrutura de grão é colunar e com as fronteiras de grão perpendiculares à superfície das fitas. Em todas as variantes da técnica, e para velocidades de varrimento não muito elevadas, pode observar-se que alguns grãos na parte central das fitas estendem-se por todo o comprimento recristalizado. No caso de fusão superficial os grãos crescem sobre os inferiores e têm o mesmo aspecto dos da fita original.

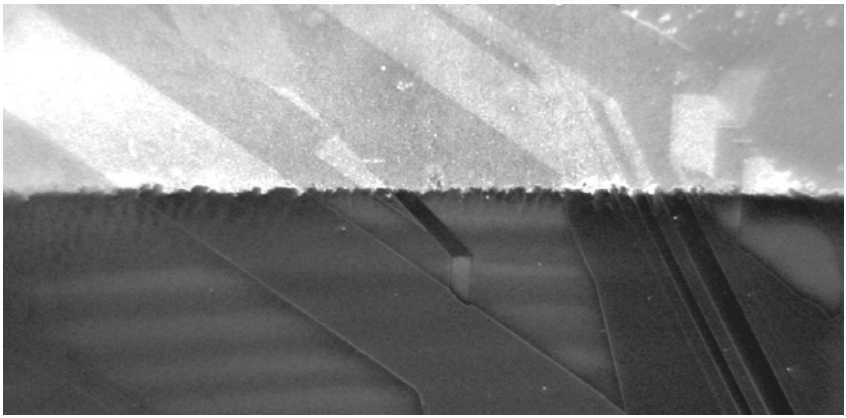


Figura 7.12 Continuidade das fronteiras de grão (tipo macla) na interface de solidificação, de uma fita recristalizada em atmosfera inerte à velocidade de 10 $mm \cdot min^{-1}$. Área da fotografia: $44{,}5 \times 15{,}5\ mm^2$.

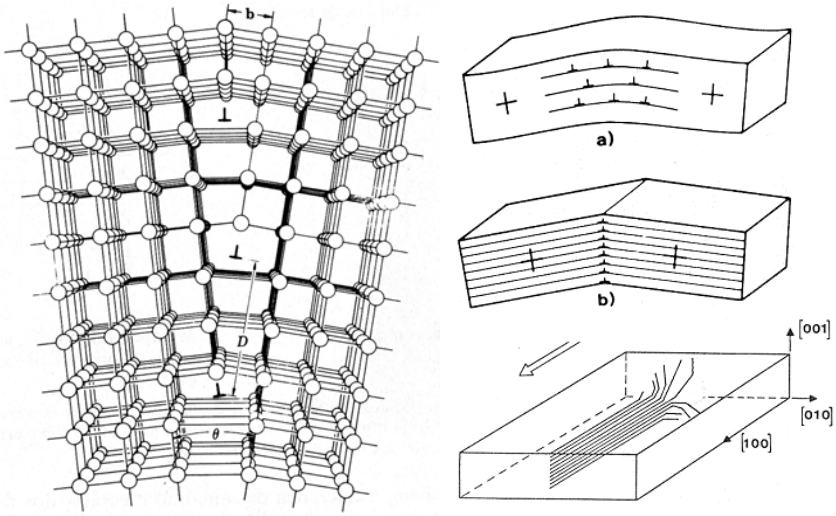
Tal como noutras técnicas de cristalização de fitas, junto aos bordos a estrutura é muito mais defeituosa, devido à nucleação contínua em grãos não fundidos no bordo ou nos suportes laterais e também devido às maiores tensões induzidas nessa área pela curvatura do perfil de temperatura (cf. sec. 5.2). A dimensão média do grão é inferior e este cresce para o centro, encurvando a fronteira nos primeiros milímetros devido ao avanço da fita, até ser suprimido por grãos com orientação cristalográfica mais favorável, e por isso de maiores dimensões, que crescem ao centro, num processo de competição selectiva. Por esta razão as fitas mais largas oferecem potencialmente grãos maiores uma vez que o efeito dos bordos é relativamente menos importante. A dimensão do grão diminui também, e de forma tanto mais acentuada quanto a maior a velocidade de recristalização, essencialmente devido ao aumento da curvatura da interface de solidificação, conforme explicado na secção 4.4. Isto deve-se a que as fronteiras de grão tendem a crescer perpendicularmente à interface.

A dimensão característica dos grãos nas fitas, isto é a largura, tem um valor máximo da mesma ordem da do grão original, na parte central da fita, ou seja uns 10 mm. Junto aos bordos a largura reduz-se para 1-5 mm e o comprimento para 10 mm, independentemente da espessura final da fita (taxa de STTRECH). A título exploratório foi realizada recristalização simples e com STTRECH de algumas amostras nas quais a espessura foi aumentada previamente em 25-30% por CVD [20], tendo-se verificado que o tamanho de grão final é também da mesma ordem da do grão das placas originais. Nas fitas de STTRECH por deformação plástica do bordo e óptico-resistivas com bordos suportados por placas de grafite a dimensão média do grão no bordo desce para valores inferiores a 1 mm. Isto deve-se, no 1º caso, à forte deformação plástica a que o bordo é submetido durante a recristalização, e no 2º, à nucleação a partir do suporte de grafite, o que é uma característica comum com a técnica S-R (v. sec. 1.6.2) que, quando realizada com fibras de carbono, origina uma densidade de grãos junto ao bordo da ordem de 30 cm^{-1}.

Não ficou estabelecida uma dependência clara da dimensão do grão com a composição da atmosfera, contudo o efeito da velocidade é evidente verificando-se uma redução da dimensão característica, na parte central, para valores inferiores a 5 mm a velocidades superiores a 20 $mm \cdot min^{-1}$. Refira-se finalmente, que a heterogeneidade do tamanho de grão nos materiais de base (v. sec. 3.1), dificulta a tomada de conclusões definitivas sobre os ganhos relativos dos processos excepto, é claro, no que respeita ao alongamento dos grãos.

7.4 Sub-Fronteiras de Grão (SGB)

As fronteiras de grão que separam grãos adjacentes apenas por ligeiros desvios angulares (< 1º) designam-se frequentemente como fronteiras de pequeno ângulo ou sub-fronteiras de grão (SGB) [13, 22]. Imagens de varrimento de retrodispersão de electrões (*Scanning Backscattered Electron Imaging*) revelam que as SGBs aparecem subitamente no interior dos cristais (e não na intercepção com outras fronteiras), manifestando-se por uma variação da orientação cristalográfica dentro dos grãos [23]. Esta variação pode ser devida a uma inclinação (rotação em torno de um eixo paralelo à fronteira) ou a uma torção (rotação em torno de um eixo perpendicular à fronteira). As fronteiras podem descrever-se em termos da teoria das deslocações, podendo a primeira decompor-se num conjunto de deslocações em cunha no plano da fronteira (v. fig. 7.13a) e as segundas num rede entrecruzada de deslocações em parafuso [13, 14, 17].



(a) (b)

Figura 7.13 (a) Representação da estrutura atómica de uma SBG [26]. (b) Processo de formação de uma SGB por poligonização, a partir de uma distribuição inicial aleatória de deslocações em condições de concentração de tensão (flexão). Na recristalização de estruturas SOI as SGBs formam-se na direcção do varrimento da zona conforme indicado pela seta (canto inferior direito) [11].

A formação das SGBs ocorre por solicitação do material, num regime de temperatura em que as deslocações são móveis. Nestas condições as deslocações dispersas e não correlacionadas na matriz podem organizar-se em configurações de mais baixa energia, alinhando-se umas sobre as outras, numa *parede de deslocações* paralelas à superfície (num plano perpendicular a esta),

conforme revelado por imagens de microscopia electrónica de transmissão (TEM) [8]. Isto ocorre por deslizamento e salto das deslocações (entre planos cristalográficos, por incorporação de intersticiais ou lacunas) num processo designado de *poligonização* [11, 13, 14]. Num filme com 0,5 μm de espessura verificou-se por microscopia electrónica de alta tensão (HVEM) que as SGB são constituídas em média por 20 deslocações paralelas [23].

As SGB são muito comuns em filmes recristalizados por zona fundida (ZMR), independentemente da técnica de aquecimento, e parecem ser um defeito intrínseco da técnica de ZMR de estruturas SOI (*Silicon-On-Insulator*). Formam-se sempre nas reentrâncias das facetas da interface de solidificação (v. sec. 4.5) e têm por isso igual periodicidade, sendo observáveis como linhas paralelas à direcção de crescimento, nas quais a densidade de deslocações é elevada (10^7-10^8 cm^{-2}) [24, 25, 28, 29]. O período e amplitude típicos destas fronteiras, em estruturas SOI, é da ordem de 100 μm e alguns décimos de mícron respectivamente [8, 30, 31].

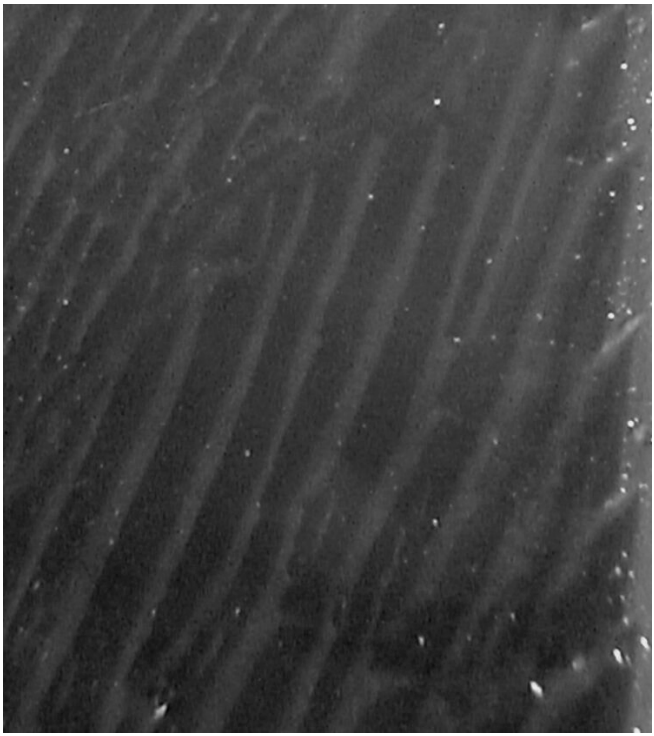


Figura 7.14 Estrias formadas nas reentrâncias das facetas (do lado direito) numa amostra recristalizada em atmosfera oxidante a 20 $mm \cdot min^{-1}$.

Estudos com SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*) mostraram que o oxigénio concentra-se fortemente nas reentrâncias das facetas pelo que as tensões que estão na origem das SGB podem dever-se às impurezas acumuladas que, sendo as últimas partes a cristalizar e causando uma dilatação volúmica importante (cf. secs. 6.3.1, 7.2), originam uma concentração periódica e localizada das tensões [25, 32]. O espaçamento entre SGB depende também da velocidade de cristalização e espessura do filme, aumentando com o decréscimo da potência óptica. Para potências muito baixas as SGB tendem a ramificar-se devido ao facto do padrão de facetas flutuar continuamente durante o varrimento da zona [8].

No presente trabalho foram observadas estruturas facetadas na interface sólido-líquido (v. sec. 4.5), bem como estrias na superfície dos grãos devidas a esta estrutura e com o mesmo período, como pode constatar-se da fotografia 7.14, contudo não é ainda claro se estes defeitos estão, de facto, associados a SGBs. É no entanto conhecido que no material *Eurosil*, um dos utilizados no presente trabalho, as propriedades eléctricas dependem da densidade de SGBs sempre que a concentração de oxigénio esteja abaixo do limite de solubilidade (recristalização em atmosfera inerte). O efeitos das SGBs neste material podem neutralizar-se por *gettering* com fósforo a 900ºC, promovendo o aumento do comprimento de difusão nas áreas afectadas [33].

7.5 Maclas

O tipo de fronteira de grão de longe mais usual em silício policristalino é a macla. Num material fcc o empilhamento dos planos {111} pode representar-se por ABCABCABCABC, na vizinhança de uma falha de empilhamento do tipo macla toma a forma ABCAB**C**BACBA, ou seja as duas metades do cristal são imagens espelhadas pelo plano **C**, como indica a figura 7.15 [34]. Devido a esta simetria característica, neste tipo de fronteiras não existem quaisquer ligações pendentes. A reconstrução completa do plano da fronteira preserva a coordenação tetraédrica, pelo que estas fronteiras não são, em geral, electricamente activas, excepto quando decoradas por impurezas [17, 35].

As maclas podem formar-se como falhas de empilhamento aleatórias no crescimento (devidas por exemplo à presença de partículas estranhas na superfície), ou como forma de alinhamento do cristal com a direcção de crescimento mais favorável (cf. sec. 4.5). É sabido que a direcção de crescimento mais lenta é <111> pelo que a cristalização de materiais com esta orientação pode resultar numa grande densidade de maclas [8, 13, 36]. Todavia, em geral as maclas formam-se e propagam-se muito rapidamente no estado sólido durante o arrefecimento dos cristais, para relaxação de tensões internas (possivelmente como resultado da acumulação de deslocações) [37]. Nos materiais fcc os planos de escorregamento coincidem com os de

maclagem, contudo a baixa temperatura a formação de maclas parece ser mais favorável do que o deslizamento plástico [38]. As falhas de empilhamento podem eliminar-se por difusão de fósforo a 1100ºC em atmosfera de azoto [39].

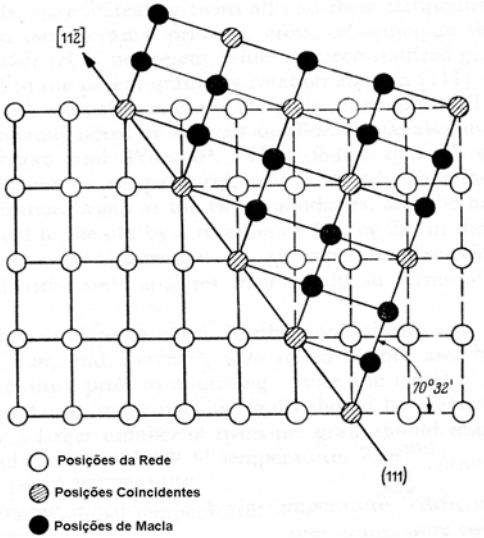


Figura 7.15 Fronteira de macla coerente em material com estrutura fcc (adaptado de [38]).

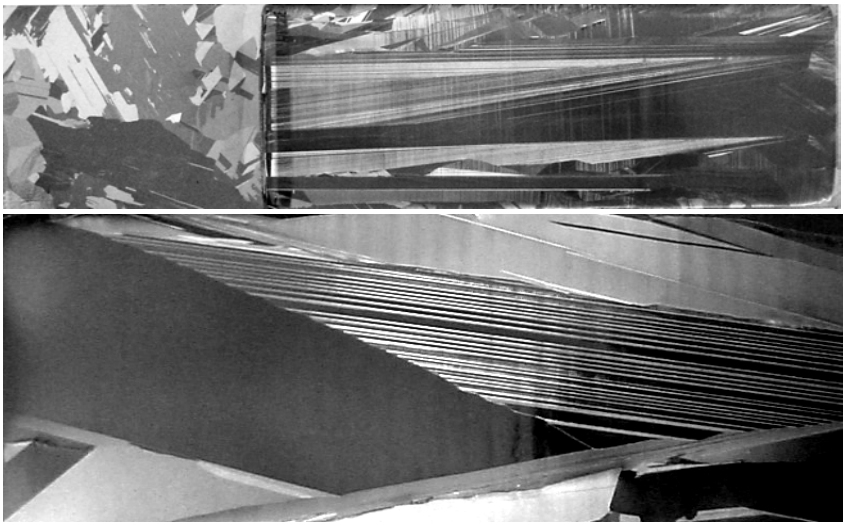


Figura 7.16 Maclas em fitas recristalizadas em atmosfera inerte a 10 mm·min^{-1}. Dimensões da fita em cima: 31,25 $\times$ 125 $\times$ 0,35 mm^3.

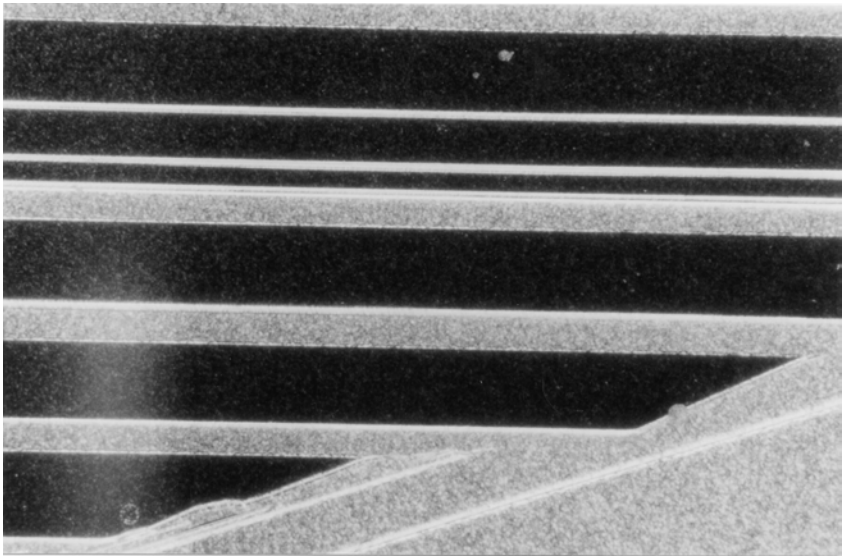


Figura 7.17 Vista ampliada da intercepção da região maclada com a fronteira de grão da fotografia inferior na figura 7.16. Área da fotografia: 1,33 $\times$ 0,88 mm^2.

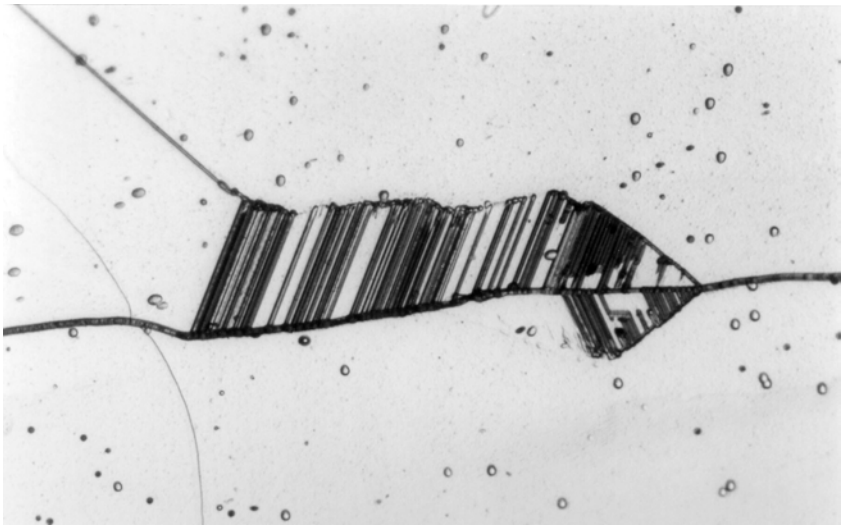


Figura 7.18 Enclave entre uma fronteira de grão e um plano de deslizamento ou SGB, fortemente maclado, numa fita de STTRECH por deformação plástica do bordo, recristalizada a 2,6 mm·min^{-1} com T_r = 1,76. Os pontos escuros são crateras de ataque químico. Área da fotografia: 327 $\times$ 215 μm^2.

A maclagem é particularmente frequente nas fitas recristalizadas no presente trabalho, como nas restantes técnicas de crescimento de fitas (cf. EFG, RTR; [40, 41]). As maclas tendem a dispor-se num grande número de finas lamelas, correspondentes aos planos {111}, aproximadamente paralelos à direcção de crescimento, que interceptam a superfície como feixes de linhas rectas, conferindo-lhe uma textura particular (v. fotos. 7.16, 7.17) [13, 42]. Nas fitas recristalizadas em árgon a distância do extremo da zona ao bordo da fita parece afectar a densidade de maclas nesta, tendo-se observado que é menor quando a zona fica mais próxima do bordo, possivelmente devido a menores tensões internas.

7.6 Falhas de Empilhamento Induzidas por Oxidação (OSF)

Para além das maclas existem outros tipos de falhas de empilhamento formadas equivalentemente pela inserção ou remoção de um plano de átomos extra entre planos compactos {111} da rede e que são causadas por heterogeneidades como precipitados. Um tipo particular designado como falha de empilhamento induzida por oxidação (OSF: *Oxidation-induced Stacking Fault*), degrada severamente a qualidade do material, e foi observado, embora infrequentemente nas fitas produzidas no presente trabalho, como mostra a fotografia 7.20 [41, 43, 44].

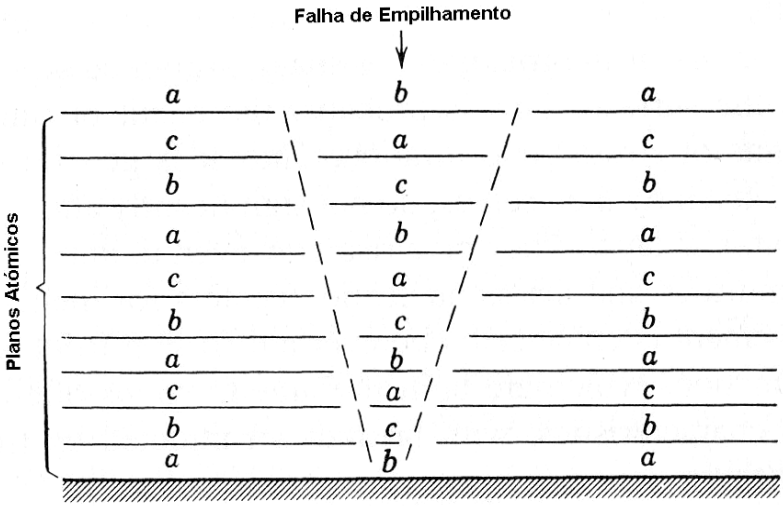


Figura 7.19 Esquema de uma falha de empilhamento do tipo OSF (adaptado de [45]).

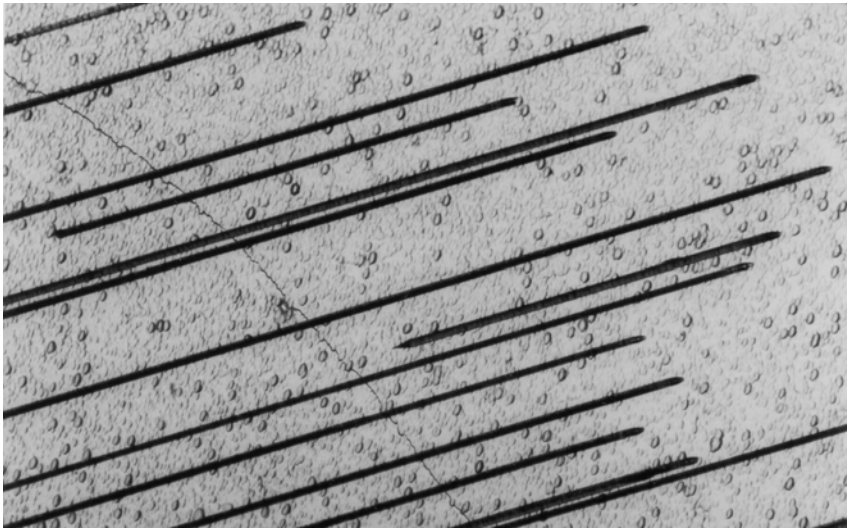


Figura 7.20 OSFs numa amostra recristalizada em atmosfera oxidante a 20 $mm \cdot min^{-1}$. Área da fotografia: $160 \times 100\ \mu m^2$.

As OSFs têm origem nas tensões induzidas pela precipitação do oxigénio que deformam compressivamente a rede. Esta tensão é relaxada pela emissão de auto-intersticiais de silício ou pela absorção de lacunas da rede, na interface com o óxido, de forma a acomodar a variação de volume introduzida por este (v. sec. 6.3.1). Das propriedades do silício foi calculado que para aliviar as tensões é necessário absorver 1 lacuna ou gerar 1 auto-intersticial por cada 2 átomos de oxigénio que precipitam. Estudos de TEM revelam que é a geração de auto-intersticiais que predomina e que estes defeitos pontuais tem uma forte tendência a aglomerarem-se para formar planos de átomos extra entre aos planos {111} do silício produzindo falhas de empilhamento em torno dos precipitados, a alta temperatura [46, 47, 48, 49].

A nucleação de OSFs parece ocorrer entre 870ºC e 1070ºC, e o seu crescimento é rápido entre 1000 a 1200ºC pelo que devem evitar-se longas demoras neste intervalo de temperaturas [50, 51]. Tratamentos térmicos a alta temperatura em atmosfera inerte reduzem ou mesmo aniquilam a densidade de OSFs preexistentes [45, 53]. A presença de azoto promove a formação de OSFs provavelmente devido ao incremento da precipitação de oxigénio [54].

As falhas de empilhamento geralmente originam-se na superfície devido a tensões localizadas (como riscos). A razão entre o comprimento e a profundidade de uma OSF à superfície é de 3-10 (v. fig. 7.19) [45, 53]. Verifica-se frequentemente que muitas OSF apresentam a forma de anel (embora não nas fitas do presente trabalho), com uma pequena protuberância (*hillock*) ao centro, consistindo no precipitado que lhes deu origem [36, 52, 55].

7.7 Deslocações

Em placas de silício de grão grande (quando comparado com a espessura da placa) são os defeitos intragranulares que determinam a qualidade do material e constituem a maior limitação aos dispositivos nele fabricados. Nas fitas crescidas em atmosfera de árgon as deslocações constituem o principal defeito. A presença de deslocações distorce localmente a rede, perturbando a periodicidade característica desta. Ao longo da linha da deslocação os átomos não estão completamente coordenados pelo que existem inúmeras ligações pendentes, electricamente activas (que devem ser passivadas). A difusão de espécies ao longo das linhas de deslocação, assim como em fronteiras de grão é mais rápida, em 2 ou mais ordens de magnitude, do que através da matriz. Isto pode originar frentes de difusão não planas durante a realização da junção p-n das células fotovoltaicas, degradando o desempenho do dispositivo [45, 57]. Impurezas presentes no material podem também precipitar-se ao longo destas linhas [15, 58]. Por outro lado defeitos pontuais em excesso, devidos a arrefecimentos rápidos, como lacunas e auto-intersticiais, podem aniquilar-se na linha de deslocações.

As deslocações são defeitos lineares (unidimensionais) gerados pelo deslizamento (cedência plástica) de planos atómicos adjacentes uns sobre os outros. No silício, como em todos os materiais de rede fcc, os planos de deslizamento são geralmente os planos de elevada densidade atómica {111}, e o deslizamento ocorre na direcção de maior compactidade da rede, <110> [38, 55, 59]. Grandes conjuntos destes planos originam degraus observáveis na superfície e designados como linhas de escorregamento.

No processo de cedência plástica os planos deslizam de uma posição de equilíbrio para outra, como resposta à solicitação mecânica (que pode ser induzida térmicamente). As deslocações dizem-se *perfeitas* quando o plano de átomos deslizou para uma posição da rede equivalente (vector de Burgers é um vector da rede) e *parciais* quando não se desloca de um número inteiro de distâncias interatómicas, neste caso gerando uma falha de empilhamento (v. fig. 7.1). A linha de átomos na extremidade do plano atómico extra num dos lados do plano de deslizamento, designa-se por *deslocação em cunha*. Esta linha é perpendicular a direcção de deslizamento e pode mover-se numa direcção paralela à tensão aplicada, ou seja a direcção do vector de Burgers, ou em direcções ortogonais (ao plano de deslizamento) pelo mecanismo de salto absorvendo lacunas ou auto-intersticiais. Quando o cristal se deforma por torção são há formação de planos extra, e designa-se por *deslocação em parafuso* a linha formada pelos átomos que definem a interface entre as partes deformada e não deformada do cristal. Esta linha é paralela à direcção de deslizamento e pode mover-se numa direcção perpendicular à da tensão aplicada, ou seja a direcção do vector de Burgers. Em ambos os casos a direcção do movimento da deslocação é perpendicular a linha de deslocação.

As deslocações são geralmente constituídas por uma combinação dos tipos em cunha e em parafuso (cf. fig. 6.3) [36, 38].

Burgers demonstrou que as linhas de deslocação não podem terminar dentro da rede, excepto por aniquilação com outras (com vector de Burgers de sentido oposto) ou formando anéis ou redes interconectadas, pelo que têm que terminar (em ambas as extremidades) por intercepção das fronteiras de grão ou superfícies livres do material. [38, 60]. Isto serve de base às técnicas de medida da densidade de deslocações nos cristais por ataque químico. Nestas técnicas a taxa de reacção nos pontos de intercepção das deslocações com a superfície são superiores gerando pequenas crateras (*etch pits*), cuja forma depende especificamente dos reagentes utilizados. O número de crateras geradas por unidade de área dá, de forma aproximada, a densidade de deslocações, conforme confirmado por topografia de raios X [61]. Naturalmente, apenas são contadas as deslocações que interceptam a superfície, o que origina sempre um erro por defeito nas medidas.

No presente trabalho utilizou-se uma solução designada por *Secco Etch*, composta por 2 HF(49%):1 $K_2Cr_2O_7$(0,15 M). O procedimento consistiu numa limpeza previa das amostras durante 2 min na solução de polimento referida na secção 3.1 e depois passagem pela solução de Secco durante 5 min em ultra-sons. A técnica revela preferencialmente deslocações, mas é também aplicável a outros tipos de defeitos cristalográficos, como linhas de deslizamento, falhas de empilhamento e precipitados. As crateras geradas têm aspecto circular quando as deslocações interceptam a superfície perpendicularmente, e elípticas quando a intercepção é obliqua. A técnica é aplicável para densidades de deslocações inferiores a 10^7 cm^{-2} e tem resolução de 1-2 μm, conforme observado no presente e noutros trabalhos. Nos grãos em que a densidade de crateras excede o referido limite, estas coalescem sendo muito difícil resolve-las excepto, possivelmente, recorrendo a um ataque de duração mais reduzida de forma a evitar o crescimento das mesmas. Durante as medidas observaram-se variações importantes no tamanho das crateras (cf. fotos. 7.21, 7.22), atribuíveis à variação na concentração dos reagentes entre as diversas amostras e, sobretudo, à orientação cristalográfica, uma vez que nesta solução a maior taxa de ataque ocorre nos planos {100} [15, 61].

A heterogeneidade da distribuição das deslocações nos materiais policristalinos é notória, tendo sido referida por muitos investigadores. Observam-se frequentemente variações de várias ordens de grandeza na densidade de deslocações de grão para grão, na mesma amostra. Várias razões concorrem para este efeito. Não só as soluções de ataque químico, como as próprias deslocações tem orientação preferencial nos cristais, como foi visto anteriormente, pelo que num cristal crescido com essa orientação conta-se sempre maior densidade de deslocações.

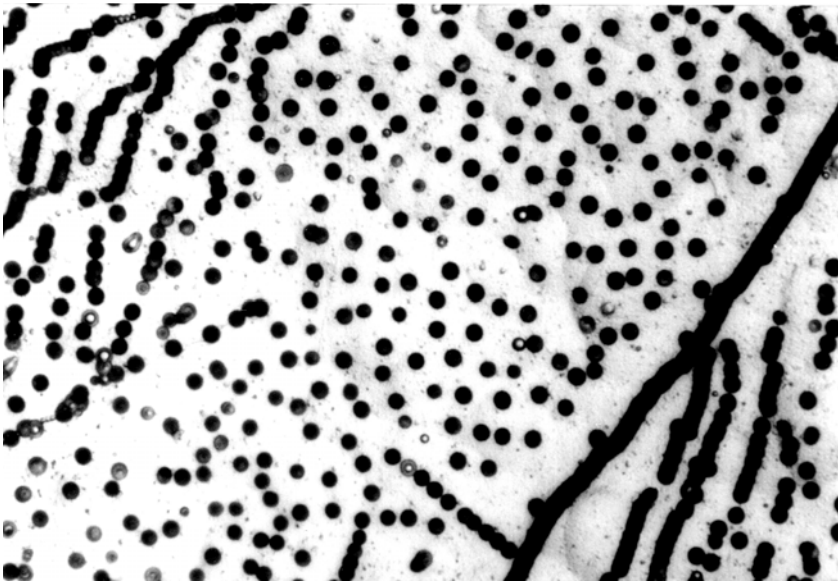


Figura 7.21 Crateras de ataque químico (~$4{,}5 \cdot 10^6$ cm^{-2}) perpendiculares à superfície (aspecto circular) em material *Baysix* não recristalizado. Área da fotografia: 150×100 μm^2.

Figura 7.22 Crateras de ataque químico (~10^6 cm^{-2}) obliquas à superfície (aspecto elíptico) numa fita recristalizada em atmosfera inerte a 10 $mm \cdot min^{-1}$. Área da fotografia: 145x100 μm^2.

A anisotropia não fica por aqui, a tensão de cedência do silício é também função da orientação cristalográfica (o módulo de Young varia quase 43% entre a direcção [100] e a [111] – v. sec. 5.2), pelo que para uma dada distribuição de temperatura nas fitas, a relaxação das tensões será certamente não uniforme, excedendo o ponto de cedência inferior do silício em alguns grãos (e.g. junto aos bordos) e não o atingindo noutros (e.g. no centro). Noutros trabalhos com fitas de silício relata-se que a densidade de deslocações é aproximadamente igual em ambas as faces das fitas mas 5 a 10 maior num plano perpendicular à direcção de crescimento (secção transversal – cf. fig. 7.13b) [41, 62].

Os grãos com maclas e linhas de deslizamento apresentam em geral muito baixa densidade de deslocações ($< 10^4$ cm^{-2}) e acredita-se serem regiões de baixas tensões, pelo que se confirma que a maclagem é, de facto, um mecanismo alternativo de relaxação das tensões. As deslocações nestas áreas caracterizam-se por formarem filas de crateras ao longo das linhas de macla / deslizamento conforme mostram as fotografias 7.23 e 7.24, também observadas noutras técnicas de crescimento de fitas (e.g. EFG) [40, 41, 63]. Na contagem da densidade de deslocações nas fitas recristalizadas pelas diversas variantes da técnica deve tomar-se como referência aquela densidade no material de base pois as deslocações que terminem na interface de solidificação deste propagam-se para o cristal em crescimento [15]. A análise por computador da densidade de deslocações em grandes áreas (10×10 cm^2) de material *Baysix* revelou valores de 10^4-10^6 cm^{-2} com média próxima de 10^5 cm^{-2} [64]. Na presente técnica, nas variantes de recristalização simples e óptico-resistiva observaram-se valores médios em pequenas áreas (~150×100 μm) de $1\text{-}2 \cdot 10^6$ cm^{-2} (cf. figs. 7.25, 7.26) Os valores mas elevados (até $4{,}5 \cdot 10^6$ cm^{-2}) foram encontrados em fitas de recristalização simples em árgon e os mais baixos nas fitas finas, produzidas por STTRECH tanto de atmosfera oxidante como inerte (bifásicas e de deformação plástica do bordo), talvez porque o mecanismo predominante de relaxação de tensões nestas variantes seja diferente (e.g. maclagem). No gráfico 7.26 os valores pontuais mais elevados para a variante de STTRECH (em atmosfera oxidante) não devem tomar-se como representativos desta classe de fitas. Nas amostras finas das variantes supracitadas a densidade de deslocações está praticamente ao mesmo nível da do material de base com valores da ordem de $2\text{-}5 \cdot 10^5$ cm^{-2}. Em qualquer dos casos não é evidente uma dependência deste parâmetro com a velocidade de recristalização ou taxa de STTRECH das fitas. A título comparativo refira-se que as densidades típicas em material EFG são de 10^6 cm^{-2}, em S-R de $5 \cdot 10^5$ cm^{-2} e em D-Web de 10^4 cm^{-2} [42, 65, 66]. Os materiais monocristalinos de origem CZ ou FZ são nominalmente isentos de deslocações (< 500 cm^{-2}), apesar de no método FZ os gradientes de temperatura e velocidades maiores que no CZ dificultarem a obtenção de cristais não deslocados.

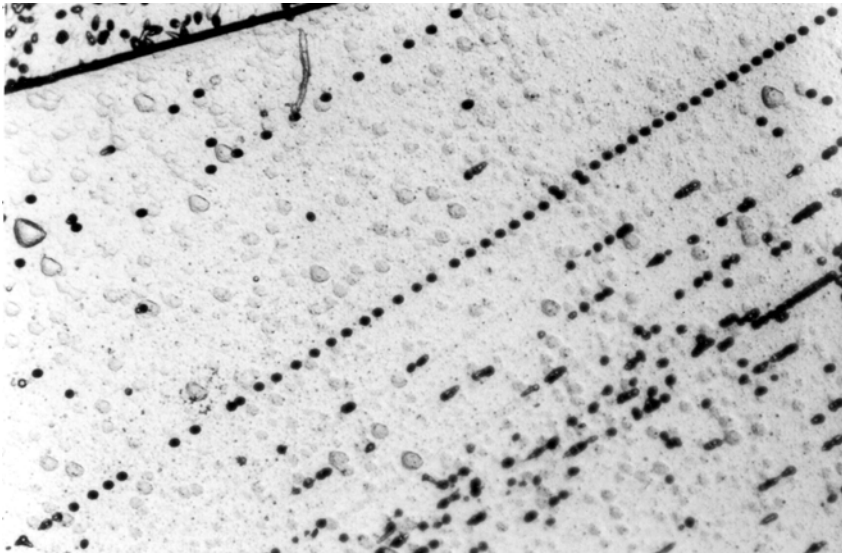


Figura 7.23 Linhas de deslizamento numa fita de STTRECH recristalizada a 20 mm·min^{-1} com T_r = 1,07. Densidade de deslocações média de 1,6·10^6 cm^{-2}. Área da fotografia: 320 × 210 μm^2.

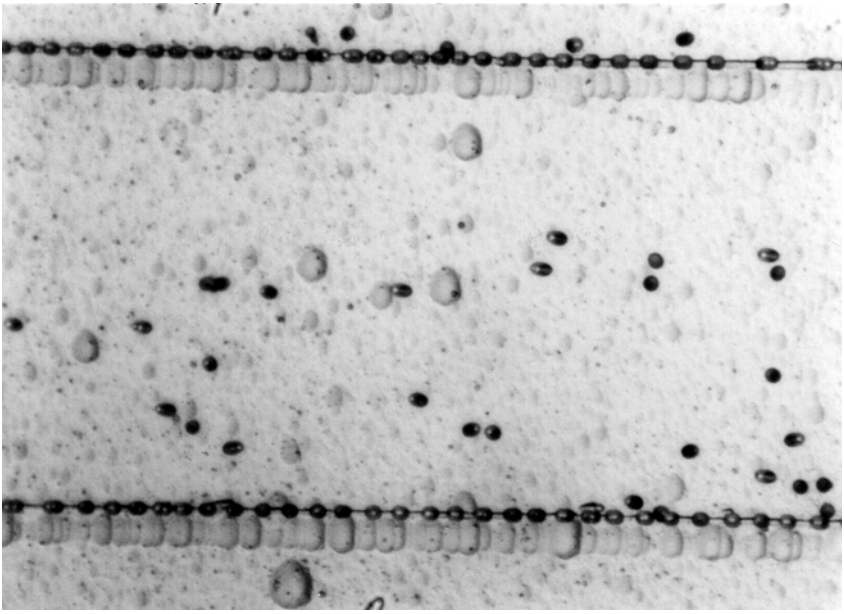


Figura 7.24 Deslocações ao longo de maclas numa fita bifásica, recristalizada a 20 mm·min^{-1} com T_n = 2. Densidade de deslocações média de 10^6 cm^{-2}. Área da fotografia: 150 × 110 μm^2.

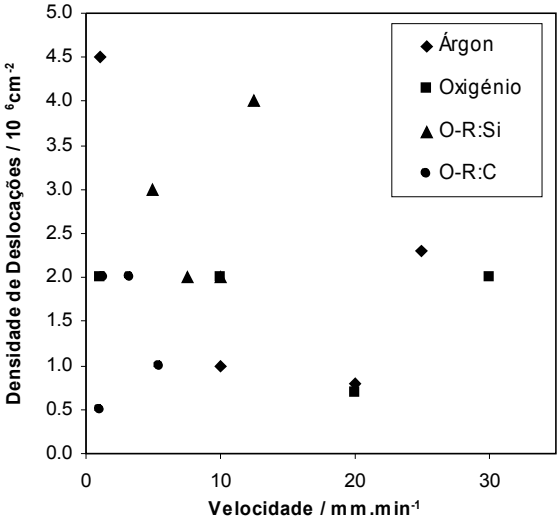


Figura 7.25 Densidade de deslocações para diversas velocidades nas variantes de recristalização indicadas.

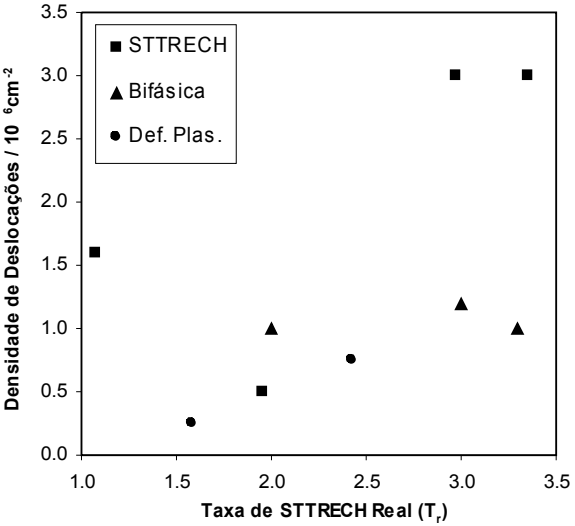


Figura 7.26 Densidade de deslocações para diversas taxas de STTRECH. A velocidade de recristalização nas variantes de STTRECH (atmosfera oxidante) e bifásica é 20 mm·min^{-1} e na variante de deformação plástica dos bordos (Def. Plas.) é 3-5 mm·min^{-1}.

A densidade de deslocações está claramente correlacionada com o comprimento de difusão dos portadores minoritários no silício (L_n), tendo-se observado uma significativa redução neste parâmetro com o aumento da densidade de deslocações (N_{dis}) [64]. A experiência mostra, contudo, que os materiais não são significativamente afectados para densidades de deslocações inferiores a 10^5 cm^{-2} o que, para técnicas de crescimento de fitas, em geral exige velocidades inferiores a 10 $mm \cdot min^{-1}$, valor muito baixo para produção comercial [67]. Um ajuste empírico para materiais policristalinos de características semelhantes aos utilizados no presente trabalho resultou numa dependência $L_n \propto (N_{dis})^{-1/2}$ [68]. Existem modelos analíticos que quantificam a correlação com o comprimento de difusão (Ghitani e Donolato [56, 69]) e resultam na forma do gráfico 7.27. Com base no modelo de Ghitani, o gráfico 7.28, mostra a variação do comprimento de difusão em função do produto da densidade de deslocações N_{dis} (cm^{-2}) pela densidade de fronteiras de grão L_{GB} (cm^{-1}), dando conta do efeito conjunto de ambos os tipos de defeitos.

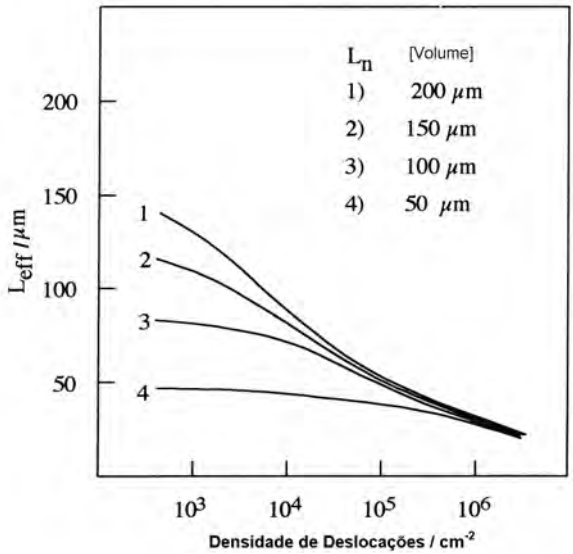


Figura 7.27 Variação do comprimento de difusão efectivo com a densidade de deslocações, para diversos valores daquele parâmetro no material sem deslocações (consistente com o modelo de Ghitani) [42].

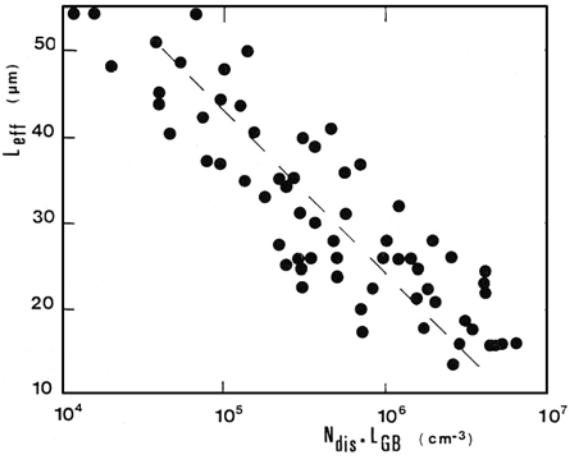


Figura 7.28 Dependência do comprimento de difusão efectivo com o produto da densidade de deslocações (N_{dis}) pela densidade fronteiras de grão (L_{GB} – comprimento total das fronteiras por unidade de área) [37].

Tratamentos térmicos a alta temperatura reconstroem as ligações pendentes ao longo das linhas de deslocação pelo que são muito eficazes para redução da densidade das mesmas [67]. Por exemplo, em fitas com elevada concentração de oxigénio e carbono, um recozimento a 1000ºC em atmosfera oxidante reduz drasticamente a densidade de deslocações de 10^6 cm^{-2} para menos de 10^3 cm^{-2} em apenas 2 h. Contudo no caso das fitas terem baixa concentração de carbono o tratamento não é eficaz, provavelmente porque a precipitação de oxigénio afecta a mobilidade das deslocações (cf. secs. 6.3.2, 6.4) [27]. Também a difusão de fósforo a 850-900ºC durante 30 min reduz apreciavelmente a densidade de deslocações [21].

7.8 Referências

[1] D.K. Schroder, *Carrier Lifetimes in Silicon*, Handbook of Semiconductor Silicon Technology, Edited by W.C. O'Mara, R.B. Herring & L.P. Hunt, Noyes Publications, U.S.A., 1990, p. 550.

[2] J.C.C. Fan et al., *Graphite-Strip-Heater Zone-Melting Recrystallization of Si films*, J. Crystal Growth **63**, (1983) 453.

[3] M. Robinson et al., *Large Area Recrystallization of polisilicon with tungsten halogen lamps*, J. Crystal Growth **63** (1983) 484.

[4] E.M. Sachs et al., *Edge stabilized ribbon (ESR) growth of silicon for low cost photovoltaics*, J. Crystal Growth **82**, (1987) 117.

[5] A. Eyer, N. Schillinger, S. Schelb, A. Rauber e J. Grabmaier, *Silicon sheets grown from powder layers by a zone melting process*, J. Crystal Growth **82**, (1987) 151.

[6] R.F. Pinizzotto, *Microstructural defects in laser recrystallized, graphite strip heater recrystallized and buried oxide silicon-on-insulator systems: a status report*, J. Crystal Growth **63**, (1983) 559.

[7] D. Dutartre et al., *Study of the solidification front of Si films in lamp zone melting controlled by patterning the underlying SiO_2*, Appl. Phys. Lett. **59**, 2, (1986).

[8] P.W. Mertens, *Zone melting recrystallization of silicon films on amorphous substrates for silicon-on-insulator applications*, Katholieke Universiteit Leuven, Fakulteit Toegepaste Wetenschappen, Departement Elektrotechnik, IMEC, Belgica, 1991.

[9] D. Dutartre, *In situ observation of zone melting of si films on patterned SiO_2*, Appl. Phys. Lett. **48**, 5, (1986).

[10] R.A. Lemons e M.A. Bosch, *Microscopy of Si films during laser melting*, Appl. Phys. Lett. **40**, 8, (1982).

[11] H. Baumgart e F. Phillipp, *High-voltage electron microscopy investigation of subgrain boundaries in recriystallized silicon-on-insulator structures*, Mat. Res. Soc. Symp. (MRS) **35**, (1985) 593.

[12] R.W. Hoffman, *Mechanical properties od non-metallic films*, Physics of Nonmetallic Thin films, Edited by C. Dupuy e A. Cachaud, Nato Advanced Study Institutes Series, p. 273.

[13] W.A. Tiller, *Principles of Solidification*, The Art and Science of Growing Crystals Edited by J.J. Gilman, John Wiley & Sons, 1963, p. 276.

[14] A.L. Cottrell, *Introdução à Metalurgia*, 2ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1975.

[15] K. Sangwal, *Etching of Crystals*, Elsevier Science Publishers, 1987.

[16] A. Voigt et al., *Grain orientation and grain boundaries in cast multicrystalline silicon*, Fourteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1997, p. 774.

[17] C.R.M. Grovenor, *Grain boundary struture in poly-Si,* Properties of Silicon, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, U.K., 1988, p. 927.

[18] J. Krinke et al., *Grain boundaries in silicon: Microstruture and minority carrier recombination*, The conference record of the 25th IEEE Photovoltaic Conference Specialists, 1996, p. 473.

[19] E.A. Steinman e E.B. Yakimov, *Electrical and optical properties of dislocations in c-Si*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 653.

[20] R. Pinto, R.C. Gamboa, J.C. Henriques, J.M. Serra, J. Maia Alves, A.M. Vallêra, *Silicon Sheet from Silane: First Results*, E-MRS Spring Meeting Symposium, 2001, Paper Ref. E3.3

[21] S. Martinuzzi, D. Sarti, P. Torchio, T. Buono, J. Gervais, G. Mathian e I. Perichaud, *External gettering by phosphorus diffusion applied to polycrystalline silicon solar cell improvement*, Ninth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1989, p. 458.

[22] M.W. Geis et al., *Zone- melting recrystallization of Si films with a movable-Strip-Heater Oven*, J. Electrochem. Soc., **129**, 12, (1982).

[23] *Energy Beam-solid Interactions and Transient Thermal Processing*, Part VII – Silicon Crystal Growth from the Melt Over Insulators, Edited by D.K. Biegelsen, G.A. Rozgonyi e C.V. Shank, Mat. Res. Soc. Symp. (MRS) **35**, (1985).

[24] G.K. Seller, *Silicon-on-insulator structures: fabrication*, The Encyclopedia of Advanced Materials, Edited by D. Bloor, R.J. Brook, M.C. Flemngs e S. Mahajan, Pergamon, UK, 1994, p. 2518.

[25] P.W. Mertens et al., *Oxygen distribution in silicon-on-insulator layers obtained by zone melting recrystallization*, J. Appl. Phys. **67**, 12, (1990) 7337.

[26] A. G. Guy, *Resistência dos Materiais*, LTC/EDUSP - Editora da Universidade de São Paulo, 1976.

[27] A. Beck et al., *Shaped crystal growth of silicon foils by RAFT*, J. Crystal Growth **82**, (1987) 127.

[28] T. Kieliba, S. Bau, D. Oβwald e A. Eyer, *Coarse-grained Si films for crystalline Si thin-film solar cells prepared by zone-melting recrystallization*, Seventeenth European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2001.

[29] H.E. Cline, *Silicon thin films formed on an insulator by recrystalization*, J. Appl. Phys. **55**, 8, (1984) 2910.

[30] H. Morikawa et al., *Influence of defects on the electrical properties of thin film policrystalline silicon*, Eleventh E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Harwood Academic Publishers, Switzerland, 1993, p. 507.

[31] Y. Kawama et al., *In-Situ control in zone-melting recrystallization process for formation of high-quality thin film polycrystalline Si*, The conference

record of the 25th IEEE Photovoltaic Conference Specialists, 1996, p. 481.

[32] S.M. Johnson e K.C. Yoo, *Studies on the origin of subgrain boundaries in cast polycrystalline silicon using EBIC and X-ray topography*, Materials Letters **3**, 11, (1995) 419.

[33] S. Martinuzzi et al., *Influence of oxigen and subgrain boundaries in Eurosil multicrystalline solar wafers and cells*, Thirteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1995, p. 1382.

[34] R.L. Wise et al., *Silicon epitaxial layers: Defects*, The Encyclopedia of Advanced Materials, Edited by D. Bloor, R.J. Brook, M.C. Flemngs e S. Mahajan, Pergamon, UK, 1994, p. 2469.

[35] N.V. Abrosimov et al., *Growth features and local electronic properties of shaped silicon*, J. Crystal Growth **82**, (1987) 203.

[36] W.M. Bullis, *Silicon Material Properties*, Handbook of Semiconductor silicon Technology, Edited by W.C. O'Mara, R.B. Herring & L.P. Hunt, Noyes Publications, U.S.A., 1990, p. 347.

[37] S. Martinuzzi, *Properties and performance of multicrystalline silicon wafers and ribbons*, Ninth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1989, p. 3.

[38] E.O. Hall, *Twinning*, Butterworths Scientific Publications, London, 1954.

[39] D. Heck e R.E. Tressler, J. Monkowski, *The effects of processing conditions on the out-diffusion of oxygen from Czochralski silicon*, J. Appl. Phys. **54**, 10, (1983) 5739.

[40] J. Katcki, *A review of structural defect generation mechanisms in EFG ribbons*, J. Crystal Growth **82**, (1987) 197.

[41] B.L. Sopori, *Crystal defects in RTR ribbons: Their characteristics and influence on the ribbon cell performance*, J. Crystal Growth **82**, (1987) 228.

[42] H.J. Möller, *Semiconductors for Solar Cells*, Artech House, Norwood, 1993.

[43] K.V. Ravi, *Struture of extended defects in Si*, Properties of Silicon, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, U.K., 1988, p. 247.

[44] P.D. Bristowe, *Microscopic modelling of grain boundaries and stacking faults in c-Si*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 305.

[45] S.K. Ghandhi, *VLSI Fabrication Principles: Silicon and Gallium Arsenide*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, 1994.

[46] H. Hieslmair, S.A. McHugo, A.A. Istratov e E.R. Weber, *Gettering of transition metals in c-Si: gettering techniques*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 783.

[47] R.C. Newman et al., *Self-interstitials and thermal donor formation in silicon: new measurements and a model for the defects*, J. Phys. C: Solid State Phys., **16**, (1983) 667.

[48] R. Bouchard et al., *Distribution of SiO_2 precipitates in large, oxygen rich Czochralski-grown silicon single crystals after annealing at 750ºC*, J. Appl. Phys. **77**, 2, (1995) 553.

[49] Landolt-Börnstein, *Numerical data and functional relationships in science and technology*, Edited by K.-H. Hellwege e O. Madelung, Vol.17 - Semiconductors, Springer-Verlag, 1984.

[50] K. Marsden, T. Kanda, M. Okui, M. Hourai e T. Shigematsu, *Determination of the criteria for nucleation of ring-OSF from small as-grown oxygen precipitates in CZ-Si crystals*, Materials Science and Engineering B36 (1996) 16.

[51] M. Porrini e P. Rossetto, *Influence of thermal history during Czochralski silicon crystal growth in OISF nuclei formation*, Materials Science and Engineering B36 (1996) 162.

[52] W.C. O'Mara, *Oxygen, Carbon and Nitrogen in Silicon*, in Handbook of Semiconductor silicon Technology, Edited by W.C. O'Mara, R.B. Herring & L.P. Hunt, Noyes Publications, U.S.A., 1990, p. 451.

[53] L.E. Katz, *Oxidation*, VLSI Technology, edited by S.M. Sze, 2nd Edition, McGraw-Hill Book Company, 1988, p. 98.

[54] W. Ammon, P. Dreier, W. Hensel, U. Lambert e L. Köster, *Influence of oxygen and nitrogen on point defect aggegation in silicon single crystals*, Materials Science and Engineering B36 (1996) 33.

[55] W.M. Bullis, H.R. Huff, *Silicon for microelectronics*, The Encyclopedia of Advanced Materials, Edited by D. Bloor, R.J. Brook, M.C. Flemngs e S. Mahajan, Pergamon, UK, 1994, p. 2478.

[56] A. Lawerenz et al., *Measurement of the electrical activity of defects in multicrystalline silicon*, Sixteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, James & James (Science Publishers), UK, 2000, p. 1647.

[57] R.B. Herring, *Silicon Epitaxy*, Handbook of Semiconductor silicon Technology, Edited by W.C. O'Mara, R.B. Herring & L.P. Hunt, Noyes Publications, U.S.A., 1990, p. 258.

[58] B.L. Sopori et al., *Gettering effects in polycrystalline silicon*, Twelfth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1994, p. 1003.

[59] H. Ming Liaw, *Crystal Growth of Silicon*, Handbook of Semiconductor silicon Technology, Edited by W.C. O'Mara, R.B. Herring & L.P. Hunt, Noyes Publications, U.S.A., 1990, p. 94.

[60] N. Lehto e M.I. Heggie, M*odelling of dislocations in c-Si*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 357.

[61] F. Secco d'Aragona, *Dislocation etch for (100) planes in silicon*, J. Electrochem. Soc., **119**, (1972) 948.

[62] Y. Kwon et al., *Residual stress measurement in silicon sheet by shadow Moiré interferometry*, J. Crystal Growth **82**, (1987) 221.

[63] J.A. Spitznagel et al., *Analysis of plastic deformation in silicon Web crystals*, J. Crystal Growth **82**, (1987) 39.

[64] C. Häβler et al., *Multicrystalline Baysix^R silicon for high-efficient solar cells from the new Freiberg production facility*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 1886.

[65] R.O. Bell e J.P. Kalejs, *Growth of silicon sheets for photovoltaic applications*, J. Mater. Res., **13**, 10 (1998), 2732.

[66] NREL Silicon Materials Research, 01/12/99, . URL: http://www.nrel.gov/silicon/index.html.

[67] B.L. Sopori et al., *One sun crystalline silicon materials research: current direction and future needs*, The conference record of the 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1990, p. 653.

[68] M. Imaizumi et al., *Effect of grain size and dislocation density on thin film polycrystalline silicon solar cells*, Fourteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1997, p. 1385.

[69] H. El Ghitani e S. Martinuzzi, *Modelling of the dislocation influence on electrical properties od polycrystalline silicon cells*, Eighth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Kluwer Academic Publishers, 1988, The Netherlands, p. 1364.

8. Características Ópticas e Eléctricas

Considerando a aplicação a que se destinam os materiais produzidos, a criação de células fotovoltaicas, este trabalho ficaria incompleto sem que se fizesse breve referência às propriedades ópticas e eléctricas dos mesmos, com relevância para a referida aplicação, e de que forma é que estas são afectadas pelas impurezas e defeitos estruturais indicados nos capítulos precedentes. Assim serão aqui apresentadas características de absorção óptica e processos de recombinação no silício, bem como a influência do comprimento de difusão dos portadores minoritários no rendimento das células fotovoltaicas. O comprimento de difusão é tomado neste trabalho como o principal parâmetro de qualidade dos materiais, pelo que mostram-se os fundamentos e limitações da técnica de medida utilizada, a resposta espectral, e os resultados das medidas para as diversas variantes das técnicas. São também apresentados parâmetros característicos de células realizadas nos mesmos materiais. Em ambos os casos os melhores materiais exibem características comparáveis às dos controlos apresentando mesmo, algumas das células, rendimentos superiores.

8.1 Absorção Óptica

O *efeito fotovoltaico* é um fenómeno físico que consiste na transferência quântica de energia entre fotões e electrões susceptível de libertar os últimos das suas posições ligadas aos átomos na rede, passando a contribuir para a condução eléctrica do material. Dito de outra forma, consiste num processo de promoção de electrões da banda de valência para a banda de condução do semicondutor, por fotões cuja energia é igual ou superior à do hiato interbandas. Os portadores de carga gerados (pares electrão-buraco) são separados por acção de um campo eléctrico intrínseco originado pela junção de dois materiais com diferentes densidades de electrões e a sua colecção realiza-se em eléctrodos nas superfícies.

O coeficiente de absorção do silício α é definido como o inverso da distância para a qual a intensidade da radiação incidente cai para e^{-1} do seu valor inicial [1]. Este é função do comprimento de onda e obtém-se normalmente por ajuste empírico dos resultados nos materiais pretendidos. Para amostras produzidas num forno óptico semelhante ao actual, obteve-se a expressão

$$\alpha = \left(\frac{85{,}6}{\lambda} - 77{,}7 \right)^2 \qquad (8.1)$$

com α expresso em cm^{-1} e λ em μm, válida na banda 0,8-1,0 μm com erro inferior a 2% [2]. Esta correlação é apenas uma dentre muitas outras encontradas na literatura para silício policristalino com pequenas tensões internas [3].

As células fotovoltaicas de maior espessura têm, naturalmente, potencial para maior absorção, todavia têm também maior volume para recombinação e apresentam maior resistência eléctrica, para além de acarretarem maior custo de matéria prima. Pelo contrário em dispositivos finos, a probabilidade de colecção dos portadores de carga é mais elevada, devido à proximidade física dos pontos de geração e colecção, permitindo desta forma uma utilização mais eficiente do material e um maior rendimento de conversão. De facto, uma espessura de apenas 1 μm absorve cerca de 33% da radiação incidente e de 50 μm absorve aproximadamente 90% [4, 5]. Também o grau de exigência relativamente à qualidade do material é consideravelmente relaxado, em particular no que concerne à dimensão do grão e aos níveis de impurezas. Os tratamentos térmicos para remoção destas (*gettering* – v. sec. 6.4) são muito mais eficazes em estruturas finas [6]. Por outro lado em células finas as perdas por recombinação nas superfícies assumem maior relevância e obrigam à implementação de tratamentos de passivação, para reduzir da actividade eléctrica recombinante dos defeitos cristalográficos e das impurezas. O problema da absorção é contornado pela utilização de

camadas anti-reflectoras e técnicas de confinamento da óptico (*Light Trapping*) e eléctrico (*Back & Front Surface Field*).

A texturização (química ou mecânica) das superfícies das células, reduz a reflectividade (origina múltipla incidência aumentando a probabilidade de absorção) e aumenta o caminho óptico percorrido pelos raios luminosos dentro da célula, dissociando assim a absorção óptica da espessura do dispositivo. Se todas as faces (não iluminadas) forem perfeitamente reflectoras, pode mostrar-se que a distância máxima percorrida é $4tn^2$ (com t a espessura e n é o índice de refracção do material) [7]. Para uma célula de silício cristalino de 47 μm já foram demostrados valores próximos de 60 vezes a espessura [8, 9]. O custo e complexidade associados ao fabrico destas células, assim como as taxas de aproveitamento inferiores devido à fragilidade das mesmas, constituem todavia, desvantagens a ultrapassar.

O baixo coeficiente de absorção do silício deve-se fundamentalmente ao facto de ser um semicondutor de hiato indirecto, pelo que as transições interbanda tem de ser assistidas por fonões, para que na interacção se conserve simultaneamente o momento e a energia. Embora a energia dos fotões seja elevada o seu momento é várias ordens de grandeza inferior ao dos electrões, por outro lado os fonões da rede têm momentos elevados mas energias muito baixas pelo que estão em condições de satisfazerem as exigências de conservação na interacção. Todavia, tratando-se de um processo a 3 corpos a sua probabilidade é muito inferior à do seu homólogo nos semicondutores de hiato directo, visto existirem poucos estados electrónicos próximos dos bordos das bandas que, no instante da excitação, encontrem fonões com o preciso momento para assistirem a transição. A população de fonões nestas condições, contudo, aumenta fortemente com a temperatura [10].

A energia correspondente ao hiato indirecto no silício a 300 K é 1,124 eV pelo que seriam necessários fotões com um comprimento de onda mínimo de 1,103 μm para excitar uma transição. Na verdade com assistência de 1 fonão o limite de absorção passa para 1,179 μm (1,052 eV) e com assistência de 2 fonões para 1,256 μm (0,987 eV). Embora a absorção com assistência de mais do que 2 fonões seja teoricamente possível, a experiência mostra que tais processos são muito raros pelo que 1,256 μm deve considerar-se o limite prático da banda de absorção no silício [10].

Para comprimentos de onda acima de 0,5 μm (2,5 eV) a maior parte dos fotões são absorvidos no volume da célula (base), enquanto que abaixo deste limite a absorção ocorre principalmente na superfície frontal (emissor) conforme mostra o gráfico 8.1 (para definição de Resposta Espectral v. sec. 8.3). Acima de cerca de 0,85 μm (1,46 eV) observa-se um ligeiro aumento da absorção proveniente de fotões reflectidos internamente na face traseira da célula, contudo este parece ser, em células de silício, o ponto de máximo

rendimento quântico interno. As transições interbanda indirectas ocorrem até que a energia seja suficiente para excitar transições directas de electrões para níveis mais elevados da banda de condução, aumentando fortemente a absorção do material. O limiar para estas transições aparece no silício a 0,38 μm (3,4 eV a 300 K [10]), sendo que abaixo deste comprimento de onda a contribuição da base é praticamente nula [11]. O coeficiente de absorção máximo ocorre a 0,285 μm (4,35 eV) e tem o valor de $2{,}4 \cdot 10^6$ cm^{-1}[12].

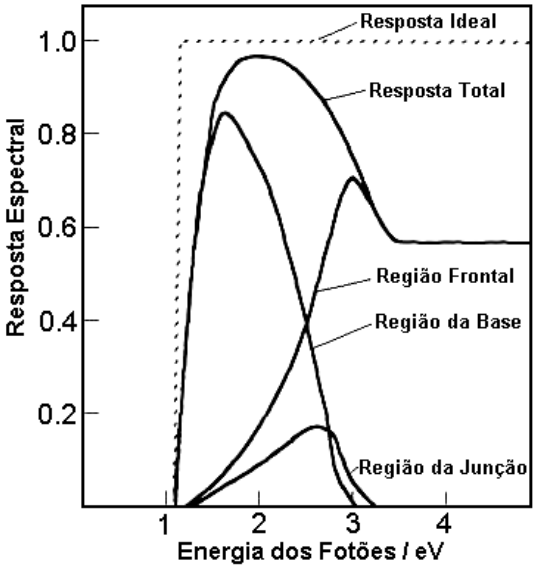


Figura 8.1 Resposta espectral das diversas regiões de uma célula fotovoltaica (adaptado de [11]).

Nos processos de absorção discutidos até agora considera-se que qualquer excesso de energia cinética que os electrões porventura adquiram na transição dissipa-se por geração de fonões na rede, ou seja por aquecimento do material, não contribuindo para a geração de energia eléctrica. Contudo, a energia transmitida aos electrões pode ser suficiente para estes criarem múltiplos pares de portadores por um mecanismo de ionização por impacto (Auger – cf. sec. 8.2). Na prática, porém, este efeito só é relevante no silício na mesma banda de absorção das transições directas e, por conseguinte, com pouco interesse do ponto de vista da conversão fotovoltaica [10, 11].

Existem outros processos de absorção que não resultam em geração portadores, envolvendo pelo contrário transições de portadores entre estados da mesma banda (intrabanda) ou diferentes bandas de condução

(interbanda) que se cruzam ou se aproximam. Estes processos designados de absorção por portadores livres, ocorrem acima de 2-4 μm (interbanda) e 5-10 μm (intrabanda), sendo apenas significativos quando a concentração de portadores livres é grande, como em condições de forte dopagem (< 0,2 Ωcm [13]) ou temperatura elevada [10]. Existem também, naturalmente, os processos de absorção inerentes às diversas impurezas presentes no material.

O *efeito fotovoltaico por impurezas* (IPV) tem sido sugerido por alguns autores como uma possibilidade de incremento do rendimento das células por alargamento da banda de absorção do material. Neste caso as transições electrónicas são assistidas por estados de energia intermédios no hiato, criados por dopantes ópticos que, no caso do silício, podem ser In, C, Ge, S, Er e Yt [14].

8.2 Processos de Recombinação

Designa-se por recombinação o processo, de aniquilação dos pares electrão-buraco presentes no semicondutor. Estes são homólogos dos processos de geração discutidos na secção precedente. Podem classificar-se em 3 tipos distintos: Recombinação radiativa (interbanda), Recombinação de Shockley-Read-Hall (SRH) e Recombinação de Auger.

A recombinação radiativa interbanda ocorre por declínio de um electrão da banda de condução para a banda de valência, onde se aniquila com um buraco, libertando a sua energia sob a forma de um fotão, que poderá ser reabsorvido (*photon recycling*) reduzindo assim a taxa de recombinação efectiva [15]. Este tipo de recombinação é pouco provável em semicondutores de hiato indirecto, pela mesma razão do processo homólogo de absorção, discutido anteriormente. No entanto, em materiais de alta qualidade, como o silício intrínseco com poucos defeitos cristalográficos, constitui um processo limitativo do máximo rendimento possível nas células fotovoltaicas.

A recombinação de Shockley-Read-Hall (SRH) ocorre por declínio não-radiativo de um electrão da banda de valência para a banda de condução onde se aniquila com buraco, passando por diversos níveis de energia intermédios associados a impurezas ou defeitos no hiato e libertando energia, a cada passo, sob a forma de fonões. Alternativamente pode ver-se como a aniquilação de electrões e buracos que se encontram no nível da impureza ou defeito do hiato. Este processo é particularmente importante em semicondutores de hiato indirecto como o silício determinando, na prática, o rendimento das células fotovoltaicas.

Os elementos dopantes no silício tipicamente introduzem um nível de energia junto às bandas (*shallow levels*) enquanto que as impurezas como metais de transição podem introduzir vários níveis, por exemplo as impurezas dos grupos II e VI originam 2 níveis, e localizam-se longe dos bordos das bandas (*deep levels*). Os centros de recombinação com níveis de energia próximos do meio do hiato têm secções eficazes de captura de portadores mais elevadas. Defeitos na rede que deixam átomos com alguma das 4 ligações covalentes não saturadas, como lacunas e deslocações, geram níveis de energia associados. Pela mesma razão a terminação abrupta dos cristais em fronteiras de grão e superfícies livres deixa um grande número de ligações pendentes. Além disso é mais provável que estes defeitos contenham impurezas segregadas, ou que a elas tenham sido expostas durante o processo de fabrico.

Os níveis de energia dos centros de recombinação são devidos aos campos eléctricos (regiões de carga espacial [1]) que introduzem, contudo, podem em geral, ser neutralizados pela captura de um portador tornando-se inactivos. Elevadas taxas de geração podem saturar alguns tipos de defeitos, como se observou no presente trabalho nas medidas da resposta espectral com níveis de iluminação de 0,7-1 Sol (0,1 Wcm^{-2}). Isto resulta sistematicamente em valores mais elevados (15-75% dependendo da qualidade inicial dos materiais – v. sec. 8.4) para o comprimento de difusão dos electrões.

A recombinação de Auger ocorre por declínio de um electrão da banda de valência para a banda de condução onde se aniquila com um buraco, transferindo a sua energia para outro electrão (buraco) que, em geral, a dissipa por geração de fonões. Este processo é particularmente importante em materiais com grande densidade de portadores (e.g. muito dopados ou a alta temperatura) e, mais do que a recombinação radiativa discutida anteriormente, estabelece um limite superior intrínseco ao máximo rendimento possível nos semicondutores de hiato indirecto de alta qualidade, isto é, que não estão limitados inferiormente pelo processo de SRH [10].

8.3 Comprimento de Difusão dos Portadores

Designa-se por comprimento de difusão dos portadores minoritários a distância percorrida por estes, para a qual a sua concentração cai para e^{-1} do seu valor inicial. Dá por isso uma ideia da distância média entre a geração e a aniquilação dos portadores. Para as células fotovoltaicas usuais, do tipo n sobre p, a maior parte da carga é gerada na zona p (base), pelas razões explicadas na secção 8.1, pelo que os portadores minoritários aqui considerados são os electrões. O rendimento de conversão de uma célula fotovoltaica é determinado pela sua eficiência a colectar os portadores nela

gerados. A probabilidade disso ocorrer é tanto maior quanto o comprimento de difusão daqueles portadores, assim este parâmetro é considerado quase sinónimo de qualidade do material. Ele integra o efeito conjunto da presença de todos os tipos de impurezas e defeitos da rede. Materiais com muito baixo comprimento de difusão originam células que não geram energia suficiente para justificar seu custo.

Convém nesta secção explicitar alguns conceitos de base relativos ao método utilizado para medida do comprimento de difusão. O rendimento quântico Q de um dispositivo fotovoltaico é o número de electrões colectados por cada fotão incidente – Rendimento Quântico Externo, ou absorvido – Rendimento Quântico Interno. As duas grandezas diferem entre si apenas pela reflectividade da superfície R

$$Q_{ext} = \left(\frac{I_f}{q}\right)\left(\frac{P_{opt}}{h\nu}\right)^{-1} \qquad Q_{int} = \frac{Q_{ext}}{1-R} \tag{8.2}$$

com I_f a corrente máxima gerada (curto circuito), q a carga do electrão e P_{opt} a potência óptica incidente com energia $h\nu$ (= hc/λ com h a constante de Plank, ν a frequência da radiação, λ o seu comprimento de onda e c a velocidade da luz). O rendimento quântico interno ideal é uma função degrau, nula para energias dos fotões inferiores à do hiato e unitária para energias superiores (v. fig. 8.1). Pode, todavia, ser superior à unidade se a energia dos fotões incidentes for suficientemente elevada, devido ao mecanismo de ionização por impacto referido anteriormente. Uma boa célula deverá por isso apresentar um rendimento quântico interno próximo da unidade numa banda relativamente larga do espectro.

Análogamente designa-se por resposta espectral SR a razão entre a corrente gerada e a potência da radiação incidente – Resposta Espectral Externa, ou absorvida – Resposta Espectral Interna

$$SR = \frac{I_f}{P_{opt}} = \frac{q\lambda}{hc}Q \tag{8.3}$$

A resposta espectral externa de uma célula obtém-se por referência a um padrão calibrado por um laboratório certificado, cuja SR é conhecida

$$SR_{ext} = \left(\frac{i_{cel}}{i_{ref}}\right)SR_{ext}^{ref} \tag{8.4}$$

com i_{cel} a corrente medida na célula em estudo e i_{ref} a corrente medida na célula de referência para a mesma área iluminada e potência incidente. Relacionando (8.2) e (8.3) obtém-se o rendimento quântico interno em função do valor medido experimentalmente para a resposta espectral

$$Q_{int} = \frac{hc}{q\lambda}\frac{SR_{ext}}{1-R} \tag{8.5}$$

É usual representar $Q_{int}(\lambda)$ sob forma relativa, normalizando as curvas obtidas, uma vez que R normalmente não conhecida à partida (e podem existir ligeiras diferenças na intensidade de radiação que chega às duas células).

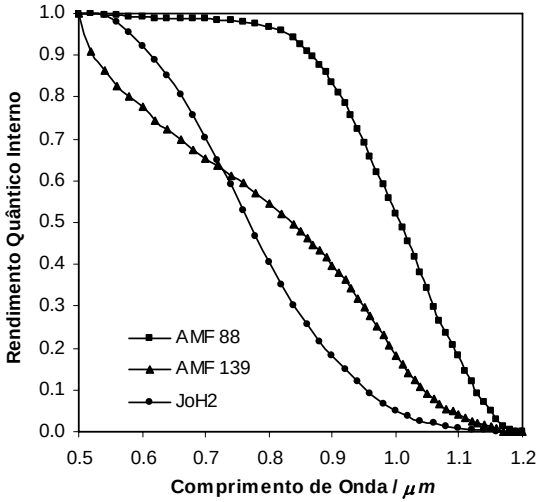


Figura 8.2 Rendimento quântico (normalizado) das melhores células realizadas, representativas das diversas variantes de recristalização.

O gráfico 8.2 é representativo dos melhores resultados obtidos para células realizadas em 3 classes distintas de fitas, a saber:

1) As de recristalização em atmosfera inerte (representadas pela amostra bifásica AMF 88), incluindo as de deformação plástica, que mostram altos comprimentos de difusão.

2) As de recristalização em atmosfera oxidante (representadas pela amostra de STTRECH JoH2), incluindo as de recristalização simples, que mostram muito baixos comprimentos de difusão.

3) As de recristalização óptico-resistiva (representadas pela amostra com bordos suportados por placas de silício AMF 139), incluindo as de bordos suportados por placas de grafite, com comprimentos de difusão intermédios.

Pode observar-se que abaixo de cerca de 0,7 μm as células do grupo 2) apresentam uma resposta superior às do grupo 3) sendo contudo, em ambos os casos, sempre inferior à das células do grupo 1). Nas células realizadas a resposta espectral abaixo de 0,5 μm apresenta uma grande dispersão nos valores experimentais (embora com um claro decréscimo), pelo que não foi incluída. Todas as medidas foram efectuadas com baixa intensidade luminosa (iluminação ambiente).

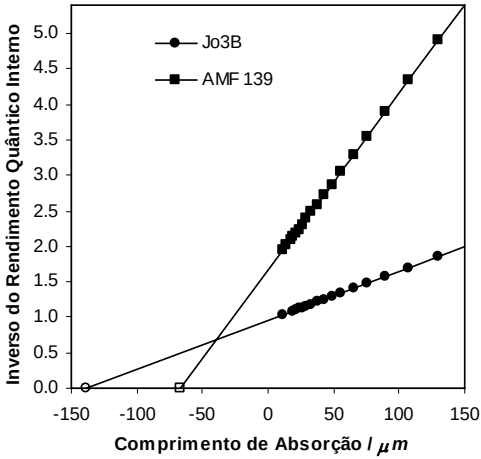


Figura 8.3 Determinação do comprimento de difusão pelo método da resposta espectral, para duas das melhores amostras nas respectivas categorias.

É possível correlacionar o rendimento quântico interno com o comprimento de difusão L pela aproximação

$$\frac{1}{Q_{int}} \cong 1 + \frac{1}{\alpha L} \qquad (8.6)$$

válida nas condições

$$B >> L >> E \qquad \text{e} \qquad B >> \alpha^{-1} >> E \qquad (8.7)$$

com B a espessura da base (zona p) e E a espessura do emissor (zona n; ~ 1 μm) [10, 15, 16]. A condição B >> L é em geral satisfeita para $B \geq 4L$ e a condição B >> α^{-1} pode, em princípio, ser sempre validada escolhendo a

banda espectral adequada. Nestas condições, de acordo com o modelo utilizado, R(λ) é praticamente constante pelo que é possível fazer-se um ajuste linear dos valores experimentais entre Q_{int}^{-1} e α^{-1} para obter L. Neste ajuste verifica-se que o valor de L obtido corresponde ao simétrico do comprimento de absorção, α^{-1}, para $Q_{int}^{-1} = 0$. O gráfico 8.3 mostra uma aplicação do método às células Jo3B (L = 135 μm) e AMF 139 (L = 67 μm). Refira-se que o comprimento de absorção em abcissa só tem significado físico para valores positivos, a parte negativa do gráfico só foi incluída para ilustrar o método geométrico de determinação de L.

As medidas podem efectuar-se iluminando toda a área em estudo de uma só vez para obter um valor médio de L, como foi o caso da maior parte das medidas realizadas no presente trabalho, ou ponto-a-ponto de forma a ter resolução espacial. No 2º caso o método designa-se frequentemente por LBIC (*Light Beam Induced Current*) e resulta num mapa de comprimentos de difusão que é especialmente útil para identificar a actividade eléctrica dos defeitos em diferentes áreas dos dispositivos.

O método encontra-se normalizado [17] e a instrumentação utilizada encontra-se descrita nas referências [18, 19], para a qual estima-se que o erro na determinação de L seja da ordem de 10%. Uma discussão pormenorizada das limitações e erros deste método pode encontrar-se nas referências [20, 21], particularmente no que respeita ao efeito da reflectividade da traseira da célula (que é usualmente negligenciada na análise). Os valores de L obtidos pelo método estão em geral correctos para uma reflectividade da traseira nula e comprimentos de difusão pequenos (< 0,2B), e tendem a ser sobestimados para reflectividades superiores, tanto mais quanto maior a reflectividade. Para comprimentos de difusão grandes os valores obtidos tendem a ser sobrestimados tanto mais quanto menor a reflectividade da traseira. Este efeito é tanto mais pronunciado quanto mais fina a célula e maior a velocidade de recombinação na traseira. Os presentes resultados experimentais com células de baixo comprimento de difusão, como as processadas em atmosfera oxidante, parecem confirmar estas observações (v. sec. 8.4), mostrando valores de L muitas vezes próximos de zero e acentuados desvios de linearidade no ajuste dos valores experimentais. Assim, o método é provavelmente inadequado a este tipo de células, devendo ser complementado por outros métodos de medida.

Deve notar-se que com este método o que se caracteriza não é o material que sai directamente do forno nas sim o da célula construída sobre ele, depois de submetido a diversos tratamentos térmicos e químicos (v. sec. 8.5). As propriedades medidas são assim diferentes das do material de base, dada a possibilidade de contaminação, precipitação e relaxação de tensões com geração de defeitos estruturais, nos referidos tratamentos (v. secs. 6.3, 6.4). A existência de controlos de material não recristalizado impõe-se,

portanto, como forma de aferição a qualidade relativa das amostras, dado que a qualidade dos materiais iniciais influencia os resultados finais, como se tem referido repetidamente. Do ponto de vista de versatilidade o método peca pela sua morosidade, devido à necessidade de construção de células fotovoltaicas para poder caracterizar os materiais recristalizados.

8.4 Caracterização dos Materiais Recristalizados

Os resultados das medidas dos comprimentos de difusão para as diversas variantes de recristalização encontram-se na tabela 8.1. A maior parte das células foram realizadas a partir da parte inicial e central das fitas recristalizadas, por ser aquela que deverá apresentar a melhor qualidade.

L / μm	Controlos	Árgon	Oxigénio	STTRECH	Bifásica	DefPlas	O-R:Si	O-R:C
Máximo	135	38	10	9	155	147	67	62
Mínimo	96	16	5	4	73	65	45	31
Médio	115	31	7	6	105	110	54	44

Tabela 8.1 Estatísticas do comprimento de difusão para as diversas variantes de recristalização. Os controlos são de material *Baysix*.

Como se pode constatar os resultados para as fitas de recristalização simples em árgon são relativamente modestos, deve contudo realçar-se o comportamento excepcional de 2 das células nesta categoria (Jo1C, Jo3B), não incluídas nos resultados da tabela 8.1, por não se considerarem representativos da categoria. Estas células foram realizadas em materiais recristalizados com melhor qualidade inicial (*Silso* e *Eurosil*), o que justifica, pelo menos parcialmente, a sua excepcionalidade. A tabela 8.2 mostra os resultados para estes casos específicos.

L / μm	Controlos	Jo1C	Jo3B
Mínimo	186	106	135
Máximo	203	178	188
Máximo (1 Sol)	-	227	217
Médio	193	136	139
Médio (1 Sol)	-	157	168

Tabela 8.2 Comprimentos de difusão para as melhores amostras de recristalização simples em atmosfera inerte. Os controlos são de material *Silso* e *Eurosil*.

As restantes fitas de recristalização óptica em árgon, bifásicas e de deformação plástica, retêm o rendimento das melhores de recristalização simples, mas com a vantagem de menor espessura. Algumas destas fitas exibem valores máximos para o comprimento de difusão, 155 μm para as

bifásicas e 147 μm para as de deformação plástica, que excedem os dos controlos. Extrapolando estes valores para uma intensidade de iluminação de 1 Sol obter-se-ia 183 μm e 173 μm respectivamente. Na verdade o comprimento de difusão medido na amostra bifásica AMF 88 (155 μm – v. fig. 8.2) excede a espessura da mesma (~120 μm) o que põe em causa os próprios pressupostos de validade do método de medida e sugere a possibilidade de sobrestimação referida na secção 8.3. A espessura nas fitas mais finas de STTRECH e bifásicas, cerca de 100 μm à saída do forno, reduziu-se a valores da ordem de 80 μm após diversos tratamentos de ataque químico para revelação de defeitos e limpeza no fabrico das células.

Os baixos valores para o comprimento de difusão registados nas fitas processadas em atmosfera oxidante não se devem à presença de oxigénio de *per se* mas sim, provavelmente, a defeitos estruturais electricamente activos causados por tensões internas e precipitação do oxigénio (e.g. OSFs e deslocações – v. secs. 6.3.1, 7.6, 7.7). Os máximos *pontuais* registados entre todas as amostras é da ordem de 13 μm (21 μm com 1 Sol). Nas fitas óptico-resistivas com suportes de grafite (O-R:C) há apenas a referir que o máximo comprimento de difusão foi obtido para amostras que utilizaram materiais de superior qualidade (*Silso* e *Eurosil*) e foram realizadas numa configuração em que a componente óptica era particularmente mais importante que a resistiva. As amostras cuja espessura foi previamente aumentada por CVD, de recristalização simples em árgon e STTRECH em atmosfera oxidante [34], apresentam valores finais para o comprimento de difusão que se enquadram nas estatísticas de atmosfera inerte e oxidante em geral.

Foi frustrado o objectivo de estabelecer uma relação entre o comprimento de difusão e parâmetros de crescimento como a velocidade de cristalização, a distância da zona ao bordo ou as taxas de STTRECH, devido à grande dispersão dos resultados experimentais obtidos (insuficiente amostragem), como se constata dos gráficos 8.4 e 8.5. Pela mesma razão não podem inferir-se valores óptimos para aqueles parâmetros, pelo que a sua escolha é determinada fundamentalmente pelas exigências de estabilidade do processo e parâmetros de qualidade morfológica e estrutural das fitas. Defeitos locais nas amostras parecem ser responsáveis por variações no comprimento de difusão de maior importância do que os parâmetros de crescimento por si sós. Por exemplo, entre as células realizadas a partir da mesma amostra é frequente observar desvios que podem atingir quase ± 100% relativamente à média. Um decréscimo de 55% foi observado nas células realizadas a partir da região do bordo relativamente às realizadas a partir do centro das amostras. Os defeitos de superfície como as protuberâncias (v. sec. 7.2), os estruturais como as maclas (v. sec. 7.5) e o efeito da segregação do início para o final da área

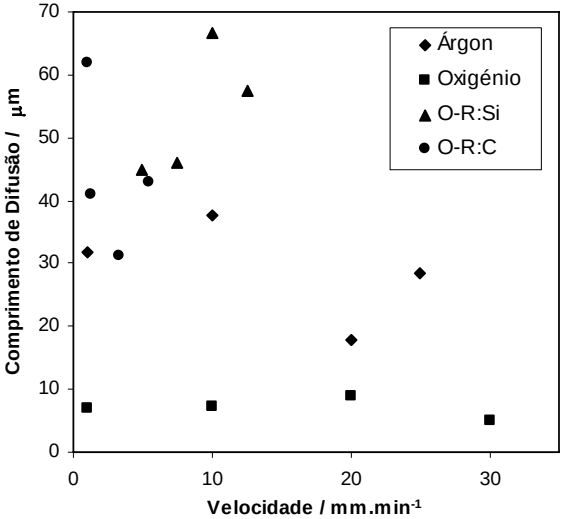


Figura 8.4 Comprimentos de difusão para diversas velocidades nas variantes de recristalização indicadas.

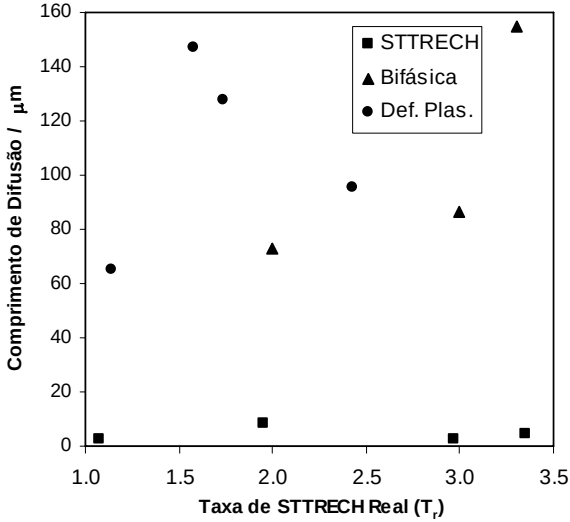


Figura 8.5 Comprimentos de difusão para diversas taxas de STTRECH. A velocidade de recristalização nas variantes de STTRECH (atmosfera oxidante) e bifásica é 20 mm·min^{-1} e na variante de deformação plástica dos bordos (Def. Plas.) é 3-5 mm·min^{-1}.

recristalizada (v. sec. 6.2) contribuem também, em diferentes medidas, para a grande heterogeneidade nos comprimentos de difusão observados. Registaram-se nas zonas com protuberâncias valores 8% inferiores aos valores médios da célula e nas zonas macladas valores até 30% inferiores. Variações devidas ao efeito de segregação são muito pequenas devido à boa qualidade do material de partida na presente aplicação e ao pequeno comprimento recristalizado, todavia registou-se um decréscimo entre o início e o fim da recristalização da ordem de 5%. Os grandes desvios da média são certamente indicativos de actividade eléctrica dos defeitos em observação (como nas áreas macladas), as ligeiras variações são todavia menos conclusivas a este respeito.

No presente trabalho não se fez uso de qualquer das técnicas de pós-processamento, especificamente destinadas à remoção ou passivação das impurezas e defeitos activos e aumentar, por esta via, o comprimento de difusão (v. sec. 6.4). A sua importância é ilustrada pelo caso do método EFG, no qual o material à saída do forno tem um comprimento de difusão de apenas 30-50 μm muito heterogéneo, estando fortemente contaminado (C, Fe, etc.) e com elevada densidade de defeitos cristalográficos. Todavia, tratamentos térmicos posteriores elevam aquele parâmetro para uns extraordinários 200-300 μm [22]. Incrementos muito elevados são também referidos para o método S-R [23, 24]. Nos materiais *Eurosil* e *Baysix* os comprimentos de difusão de base são de 170-230 μm, contudo podem subir para 310-550 μm (para substractos com resistividade de 0,5 Ωcm) e 250 μm (para substractos com resistividade de 1,5 Ωcm) após processamento de *gettering* por P+Al, passivação do volume por H e das superfícies por SiN. Isto faz com que o comprimento de difusão, em muitos casos, exceda a espessura das placas [25, 26, 27].

8.5 Células Fotovoltaicas nos Materiais Recristalizados

Neste trabalho o objecto de estudo foi a técnica de cristalização e, em menor grau os materiais produzidos, não as células construídas sobre eles. No entanto, com vista à caracterização por resposta espectral, foi necessário realizar *células de teste* - estas não são mais que simples díodos de grande área. Nelas está ausente a sofisticação das suas homólogas comerciais alto rendimento, como processamento de *gettering*, passivação das superfícies (oxidação, nitretação) ou do volume (hidrogenação), modulação do perfil de dopagem (face frontal ou traseira), ou camadas anti-reflectoras (texturização).

As células foram realizadas em materiais recristalizados do tipo p com resistividade de 0,5-5 Ωcm, correspondentes a níveis de dopagem (com

boro) de 10^{15}-10^{16} cm^{-3}, e são tipicamente laboratoriais, ou seja de pequena área (0,38-3,31 cm^2). O procedimento de fabrico implementado encontra-se descrito nas referências [18, 19]. Consiste essencialmente nos seguintes passos: Limpeza química das amostras (pelo método RCA [30]), difusão de fósforo a partir de fontes sólidas em atmosfera de azoto (900ºC, 30 min.) para formação da junção, evaporação dos contactos (Ti-Pd-Ag frontal e Al traseiro) por PVD (*Physical Vapor Deposition*) e recozimento dos mesmos (500ºC, 20 min.) para diminuição da resistência de contacto. As resistividades superficiais, medidas pelo método das 4 pontas após as difusões, são de 30-40 Ω/□.

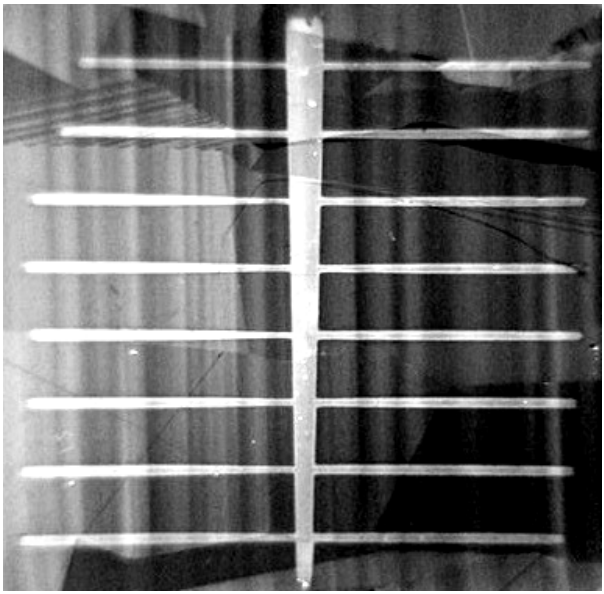


Figura 8.6 – Célula Jo3B.

A relação do comprimento de difusão, o principal parâmetro de qualidade referido neste trabalho, com o rendimento das células é evidenciada pelos gráficos 8.7 e 8.8, obtidos por simulação numérica [28]. Estes resultados comparam os rendimentos possíveis em células com camadas anti-reflectoras, directamente expostas à radiação (Ar) ou encapsuladas num módulo (Vidro). O uso de uma camada com índice de refracção intermédio entre o do ar (n = 1) e o do silício (n = 3,42), com valor óptimo de 1,8-1,9 é um dos métodos para reduzir as perdas e incrementar o rendimento das células. Dado que para o SiO_2 o índice de refracção é 1,5 e para o Si_3N_4 é 2,2, o segundo material é mais adequado para o efeito [13, 28]. Outros estudos realizados em materiais policristalinos como *Silso*,

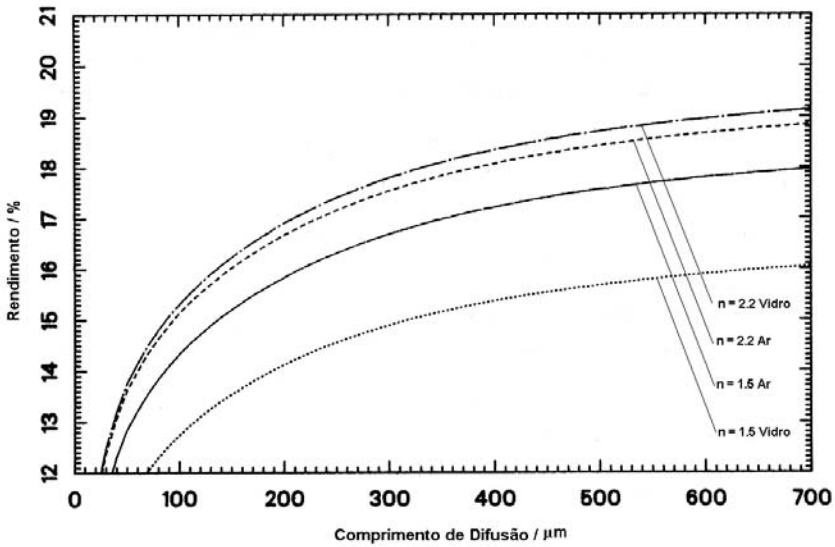


Figura 8.7 Simulação dos rendimento possíveis em células fotovoltaicas de silício com superfície polida, para diversos tipos de camadas anti-reflectoras (adaptado de [28]).

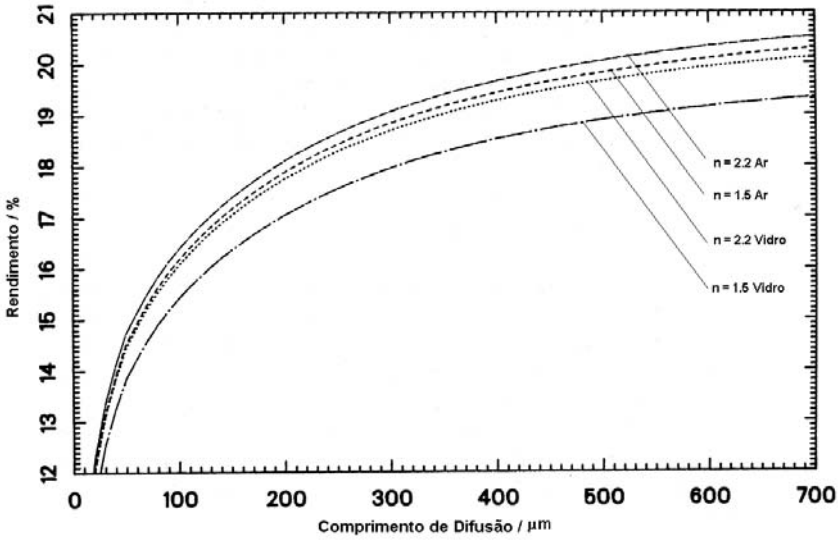


Figura 8.8 Simulação dos rendimento possíveis em células fotovoltaicas de silício com superfície texturizada, para diversos tipos de camadas anti-reflectoras (adaptado de [28]).

Baysix e EFG mostram que, tal como esperado, tanto a tensão em circuito aberto como a corrente de curto circuito das células crescem com o comprimento de difusão [29]. Para comprimentos de difusão da ordem de 200-300 μm, o rendimento da célula é determinado principalmente pela sua técnica de construção e não pela qualidade do material de base.

Para a caracterização eléctrica das células convém explicitar os conceitos de rendimento de conversão e factor de preenchimento. O rendimento de uma célula fotovoltaica pode definir-se como a razão entre a potência eléctrica gerada e a potência radiante incidente, ou seja

$$\eta = \frac{V_{max} I_{max}}{P_{in}} \tag{8.8}$$

V_{max} e I_{max} são respectivamente a tensão e corrente no ponto de potência máxima da característica I(V) e P_{in} a potência incidente (0,1 Wcm^{-2} com intensidade de 1 Sol). O factor de preenchimento FF (*fill factor*) dá uma ideia da forma da característica, em particular da sua proximidade a uma ideal, e define-se como

$$FF = \frac{V_{oc} I_{sc}}{V_{max} I_{max}} \tag{8.9}$$

V_{oc} e I_{sc} são respectivamente a tensão em circuito aberto e a corrente em curto circuito, também obtidas da característica I(V).

Os resultados obtidos para células representativas de materiais das diversas variantes da técnica, podem encontrar-se na tabela 8.3 e gráfico 8.9. A célula de rendimento mais elevado foi obtida para a amostra de STTRECH em árgon por deformação plástica do bordo AMF 97, com 9,1% (L = 128 μm), ou seja acima do controlo K3. A mesma célula regista também os valores mais elevados para J_{sc} e V_{oc} e FF. A célula da amostra óptico-resistiva com suportes de grafite AMA 6, com um comprimento de difusão modesto, mas o maior na sua classe (L = 62 μm), mostra J_{sc} e rendimento superiores aos das amostras de árgon (incluindo bifásicas) e aos próprios controlos, com mais do dobro do comprimento de difusão. Para isto certamente contribuiram a superior qualidade do material de base e o *gettering* eficaz com fósforo durante a difusão, tal como sucede para as fitas EFG contaminas com carbono (v. secs. 6.3.2, 6.4). O FF excepcionalmente baixo na melhor amostra de árgon, Jo3B, é certamente a causa do seu baixo rendimento quando comparada com as amostras de oxigénio com comprimentos de difusão uma ordem de grandeza inferiores. A característica I(V) sugere, no entanto, uma elevada resistência série, provavelmente devido a um contacto traseiro defeituoso (má aderência da camada de alumínio).

Note-se também que nos controlos, embora em média as J_{sc} sejam superiores, os V_{oc} e FF são baixos, pelo que os rendimentos são semelhantes aos dos restantes materiais.

Técnica	**Controlo**	**Árgon**	**Oxigénio**	**STTRECH**	**Bifásica**	**DefPlas**	**O-R:C**
Célula	**K3**	**Jo3B**	**AMX 40**	**AMF 68**	**AMF 88**	**AMF 97**	**AMA 6**
Area / cm^2	1,26	3,31	1,26	0,52	0,39	1,79	1,54
J_{sc} / mA·cm^{-2}	15	10	9	10	11	17	14
V_{oc} / mV	370	502	445	445	490	530	470
FF / %	38,8	32,6	59,1	43,8	58,7	67,0	56,8
Rendimento / %	5,6	4,8	4,1	4,6	5,3	9,1	6,5

Tabela 8.3 Parâmetros característicos das melhores células nas diversas categorias de materiais recristalizados. O controlo é de material *Baysix*.

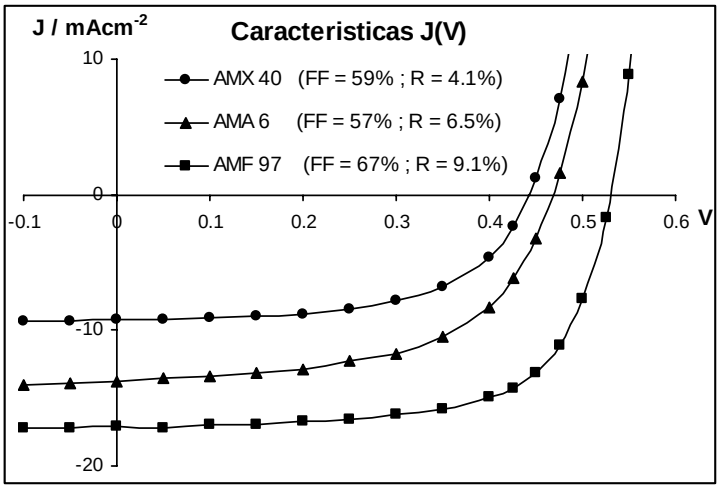


Figura 8.9 Características J(V) para 3 amostras representativas das correspondentes variantes de recristalização (v. tab. 8.3).

Material	***Baysix*** [31]	***Eurosil*** [32]	***Wacker-FZ*** [33]
Area / cm^2	-	1	4
J_{sc} / mAcm^{-2}	34,8	38,1	42,2
V_{oc} / mV	617	654	706
FF / %	78,8	79,5	82,8
Rendimento / %	16,9	19,8	24,7

Tabela 8.4 Parâmetros característicos para as células com recordes de rendimento realizadas em diversos tipos de materiais comerciais.

Os resultados obtidos são, por conseguinte, indicadores de que alguns dos materiais produzidos têm potencial para rendimentos da mesma ordem e, em certos casos, superiores aos dos materiais de base (*Baysix*, *Eurosil* e *Silso*). A tabela 8.4, com parâmetros para as células com recordes de rendimento registados a 1 Sol e espectro AM1.5G, mostra as potencialidades de diversos materiais de base. O material Wacker-FZ (do mesmo fabricante do material *Silso*) é silício monocristalino realizado pela técnica FZ, incluído a título de comparação, por representar actualmente o máximo absoluto de rendimento para o silício (a 1 Sol). Os melhores materiais provenientes das técnicas EFG e S-R apresentam rendimentos ligeiramente superiores a 15% [22, 23, 24].

8.6 Referências

[1] R.J. Van Overstraeten e R.P. Mertens, *Physics, Technology and Use of Photovoltaics*, Adam Hilger Ltd, UK, 1986.

[2] J. Serra, R. Gamboa e A. Vallêra, *Optical absorption coefficient of polycrystalline silicon with very high oxygen content*, Materials Science and Engineering B36, **73**, (1996).

[3] I. Perichaud et al., *Investigation of conventional and pregettered multicrystalline silicon cells in terms of lifetime, diffusion length and defects*, The conference record of the 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1990, p. 737.

[4] NREL Silicon Materials Research, 01/12/99, . URL: http://www.nrel.gov/silicon/index.html.

[5] A. Luque, *The requirements of high efficiency solar cells*, Physical Limitations to Photovoltaic Energy Conversion, Edited by A. Luque & G. Araújo, Adam Hilger – IOP Publishing Ltd., UK, 1990, p. 1.

[6] A.M. Barnett et al., *Silicon-film solar cell development on ceramic substrates*, Ninth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1989, p. 697.

[7] J.C. Minano, *Optical Confinement in Photovoltaics*, Physical Limitations to Photovoltaic Energy Conversion, Edited by A. Luque & G. Araújo, Adam Hilger – IOP Publishing Ltd., UK, 1990, p. 50.

[8] J. Zhao et al., *21.5% efficient 47-μm thin-layer silicon cell*, Thirteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1995, p. 1566.

[9] M. Green et al., *Enhanced light-trapping in 21.5% efficient thin silicon solar cells*, Thirteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1995, p. 13.

[10] M.A. Green, *High efficiency silicon solar cells*, Trans Tech Publications, Switzerland, 1987.

[11] H.J. Möller, *Semiconductors for Solar Cells*, Artech House, Norwood, 1993.

[12] D.E. Aspnes, *Optical functions of intrinsic c-Si for foton energies up to 7.5 eV: Table*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 683.

[13] W.M. Bullis, *Silicon Material Properties*, Handbook of Semiconductor silicon Technology, Edited by W.C. O'Mara, R.B. Herring & L.P. Hunt, Noyes Publications, U.S.A., 1990, p. 347.

[14] M.J. Keevers et al., *Screening of optical dopants in silicon solar cells for improved infrared response*, Thirteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1995, p. 1215.

[15] D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, John Wiley & Sons, 1990.

[16] R.O. Bell e G.M. Freedman, *Minority carrier difusion length from spectral response measurements*, The conference record of the 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1978, p. 89.

[17] R.O. Bell e A. Rohatgi, *Diagnostic device and materials measurements on solar cells*, 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference Tutorial Notebook, 1990.

[18] J.M.A. Serra, *Estudo de um Processo de Preparação de Fitas de Silício para Aplicação Fotovoltaica*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 1995.

[19] R. Gamboa, *Avanços no Processamento do Silício para Aplicação Fotovoltaica*, Tese de doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2000.

[20] W. Warta, *Limits and improvements of diffusion length determination by constant short circuit current technique*, Eleventh E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Harwood Academic Publishers, Switzerland, 1993, p. 469.

[21] G. Sala et al., *Solar cell spectral response measurement: Errors due to chopped light*, Eleventh E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Harwood Academic Publishers, Switzerland, 1993, p. 341.

[22] C. Hebling et al., *Variations of the back surface field in silicon thin-film solar cells with interdigitated front grid*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 1786.

[23] R.L. Wallace et al., *String-Ribbon – A new silicon sheet growth method*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy

Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 1818.

[24] R.L. Wallace et al., *String Ribbon – A crystal growth method to make high efficiency, 100 μm Silicon Solar Cells*, Fourteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1997.

[25] M. Stocks et al., *High efficiency, reduced rear contact area multicrystalline silicon solar cells*, Fourteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1997, p. 766.

[26] B. Bitnar et al., *Lifetime investigations on screenprinted silicon solar cells*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 1362.

[27] F. Ferrazza et al., *Polycrystalline silicon mass production at Eurosolare: Optimization of high quality silicon (Eurosil) for solar cells*, Twelfth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1994, p. 986.

[28] R. Ruckteschler, *Analysis of the buried contact solar cell design and of other high efficiency concepts*, Ninth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1989, p. 417.

[29] R.O. Bell, *Effect of non-uniformities of diffusion length and local defects on solar cell performance*, Thirteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, H.S. Stephens & Associates, U.K., 1995, p. 1231.

[30] M.M. Heyns e R.J. Nemanich, *Wet chemical cleaning and surface preparation of Si*, Properties of Crystalline Silicon, Edited by Robert Hull, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999, p. 219.

[31] K. Bücher e S. Kunzelmann, *The Fraunhofer ISE PV charts: Assessement of PV device performance*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 2329.

[32] J. Zhao et al., *19.8% efficient multicrystalline silicon solar cells with 'honeycomb' textured front surface*, Second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Report EUR 18656 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998, p. 1681.

[33] J. Zhao, A. Wang, M. Green, *24.5% Efficiency silicon PERT cells on MCZ substrates and 24.7% efficiency PERL cells on FZ substrates*, Prog. Photovolt: Res. Appl. **7** (1999) 471.

[34] R. Pinto, R.C. Gamboa, J.C. Henriques, J.M. Serra, J. Maia Alves, A.M. Vallêra, *Silicon Sheet from Silane: First Results*, E-MRS Spring Meeting Symposium, 2001, Paper Ref. E3.3.

9. Conclusões e Perspectivas Futuras

Os custos da energia fotovoltaica são ainda 4 a 5 vezes superiores aos das energias convencionais. A maior fracção destes custos está associada aos materiais de base e seu processamento. As tecnologias baseadas no silício cristalizado em volume, estando estabelecidas e dada a sua maturidade, deverão continuar a ser as tecnologias de eleição para a indústria fotovoltaica pelo menos na próxima década. Contudo os sistemas baseados nos filmes finos (de silício ou não), depositados em substratos inertes a partir de fase gasosa, e os sistemas concentradores com células de alto rendimento (menos adequados ao mercado residencial), têm um potencial similar e superior ao do silício cristalizado em volume, para redução de custos a longo prazo.

Entre as tecnologias de cristalização do silício em volume, as que o realizam directamente em forma de fita ou folha fina têm uma janela de oportunidade a médio prazo, cada vez menos clara devido aos avanços notáveis nas tecnologias dos filmes finos e ao seu menor custo por unidade de potência [1]. Muitas das tecnologias de fitas estão agora a atingir a maturidade tecnológica ou encontram-se ainda em desenvolvimento. O seu mérito é essencialmente o de dispensarem a operação de corte e os custos que lhe são inerentes, sacrificando para tal rendimento e volume de

produção. Entre estas técnicas também não é claro qual virá a ser a dominante, em particular no que respeita à forma de crescimento: Vertical (e.g. EFG) ou horizontal (e.g. RGS). As primeiras têm a vantagem de se encontrarem num estágio de desenvolvimento mais avançado e, por conseguinte, em condições de tirar proveito do mercado imediatamente, recuperando os seus custos de investigação e desenvolvimento. As segundas apresentam a vantagem de capacidades de produção muito maiores devido às elevadas taxas de crescimento que possibilitam – superiores em mais de uma ordem de grandeza. Dado que o desenvolvimento de uma nova técnica é um processo que frequentemente demora mais de uma década (v. sec. 1.6) e exige enormes recursos, será difícil a qualquer novo método de cristalização em volume, mesmo de fitas, vir a recuperar o investimento no período correspondente à janela de oportunidade que para ele existe.

9.1 Técnicas de Recristalização Desenvolvidas

Métodos de recristalização, como os apresentados no presente trabalho, encontram justificação apenas se demonstrarem melhorias significativas na qualidade dos materiais de base, para o que é essencial partirem de materiais de muito baixa qualidade inicial e de maiores dimensões do que os utilizados. Todavia têm imediatamente o problema de encontrar tais materiais na forma adequada, sobretudo tratando-se de métodos para geração de fitas.

Neste trabalho são apresentados resultados referentes a 2 técnicas com características bastante distintas, a saber, a de recristalização óptica e a de recristalização por Zona Fundida Linear (óptico-resistiva), cada uma das quais com diversas variantes. Quanto ao seu grau de desenvolvimento deve dizer-se que, à excepção das variantes (mais antigas) de recristalização óptica simples, praticamente todas as restantes apresentam importantes problemas de estabilidade e controlo ainda por resolver, o que determinou dificuldades de reproductibilidade dos resultados.

A variante de STTRECH (*Silicon Tape Thickness Reduction and Crystallization*) permite o aumento da área efectiva, com a correspondente redução de espessura, da fita recristalizada. A tensão superficial do silício e a integridade da camada de óxido que estabiliza a zona, em particular no bordo, determinam uma espessura mínima de cerca de 100 μm. As fitas apresentam, contudo, uma acentuada não uniformidade na largura e espessura, devido à forma do menisco no bordo e às dificuldades de controlo, assim como uma forte deformação plástica. A variante Bifásica é constituída por um 1º passo de STTRECH em atmosfera oxidante seguido de um 2º de recristalização simples em atmosfera inerte, para remover o

oxigénio incorporado. Este processo, contudo, é bastante demorado e susceptível de fracturar as fitas pelo que se desenvolveu uma alternativa inovadora para conseguir o mesmo efeito de aumento de área, sem as desvantagens dos anteriores, realizando a recristalização em atmosfera inerte sem fusão dos bordos da fita, por deformação plástica destes a alta temperatura. Na variante de Zona Fundida Linear ou óptico-resistiva, a zona é obtida pelo efeito conjunto da concentração de radiação e de aquecimento resistivo da fita. É possível variar continuamente a contribuição de potência de cada um dos sistemas de aquecimento, podendo obter-se um zona fundida por qualquer deles isoladamente. Os bordos são estabilizados por pequenas placas de silício ou grafite.

O sistema de recristalização desenvolvido é no essencial um forno óptico, com lâmpadas de halogéneo lineares e concentração de radiação por espelhos cilíndricos elípticos confocais, com um sub-sistema de movimentação da fita incorporado. Os consumos energéticos do processo são comparáveis aos de outras técnicas de cristalização (v. tab. 9.1) e o rendimento global do forno é estimado em 28%. A velocidade de recristalização máxima é determinada pela distribuição de temperatura na fita e, para fitas de 350 μm de espessura e até 50 mm de largura, foram atingidos valores de 25-30 mm·min^{-1}, que são próximos do máximo teórico e da ordem dos valores usados comercialmente noutras técnicas de geração de fitas. Para fitas mais largas a velocidade desce para 20 mm·min^{-1} (60 mm de largura) e para 5 mm·min^{-1} (75 mm de largura). Para espessuras inferiores, como no caso das fitas de STTRECH, a velocidade aumenta até 45 mm·min^{-1} (100 μm).

Velocidades muito elevadas e/ou potências muito baixas geram instabilidades na interface sólido-líquido com deformação anómala desta, devido à alteração do perfil de temperatura, e decomposição em facetas, devido a diferenças de acoplamento óptico entre o sólido e o líquido assim como anisotropia das propriedades do material. Velocidades superiores às referidas acima originam fusão superficial, começando pelos bordos, e transporte de massa para o centro da fita o que acentua a não-uniformidade na espessura desta. Associada à interface facetada observam-se estrias na superfície das fitas, que podem estar associadas a fronteiras de grão de pequeno ângulo ou sub-fronteiras de grão (SGB).

As tensões internas nos materiais, resultantes da distribuição de temperatura claramente não uniforme nas técnicas de geração de fitas, constituem a mais séria limitação à taxa de produção. No presente sistema procurou-se aliviar o problema projectando o forno de forma a que a componente difusa da radiação iluminasse um comprimento importante da fita, sendo que a razão entre esta componente e a de radiação focada é próxima de 1. Esta abordagem elementar é, todavia, insuficiente dada a baixa taxa de aproveitamento das fitas, por fractura das mesmas, e a

importante deformação plástica observada nas fitas mais finas e largas. Este é um problema que exige maior atenção no futuro, sendo recomendável a implementação de sistemas passivos ou activos de modulação da distribuição de temperatura nas fitas, como é correntemente efectuado noutras técnicas de geração de fitas, de forma a reduzir as tensões internas e os defeitos que lhes são inerentes e que condicionam a qualidade dos materiais produzidos.

9.2 Características dos Materiais Produzidos

As tensões residuais nas fitas produzidas pelas presentes técnicas, tal como noutras técnicas de geração de fitas, concentram-se nos bordos, facto que é adicionalmente confirmado pela maior densidade de deslocações nessas áreas, especialmente nas fitas de deformação plástica e óptico-resistivas com suportes de grafite. O nível de tensões acentua-se com a velocidade de recristalização devido ao menor tempo para relaxação daquelas e eventualmente também pelo aumento da não uniformidade da espessura. As máximas tensões medidas foram de 25-35 MPa, não evidenciando uma clara dependência com a composição da atmosfera, o que é consistente com os resultados obtidos para as medidas da densidade de deslocações. A distribuição de tensões tem frequentemente a forma de uma oscilação amortecida com a distância, alternando entre tracção e compressão em regiões distintas da fita. Nas regiões de maior força compressiva pode atingir-se um nível crítico que origina instabilidade estrutural, sobretudo nas fitas mais finas e largas (e.g. STTRECH), manifestando-se por uma deformação plástica com dupla curvatura da superfície, alternando periodicamente para um e outro lado da fita.

No capítulo 6 mostra-se o efeito adverso da velocidade no coeficiente de distribuição, mesmo para valores da ordem dos que são correntemente utilizados, diminuindo a eficácia da segregação de impurezas da técnica de recristalização por zona fundida (ZMR). A pequena largura da zona é também, deste ponto de vista, uma desvantagem, já que resulta na necessidade de múltiplas passagens da zona pelo cristal para conseguir o mesmo nível de refinação das técnicas de solidificação direccionada em que toda a massa inicial está fundida.

A presença de oxigénio e carbono, respectivamente nas fitas de recristalização em atmosfera oxidante e de recristalização com suportes de grafite, foi confirmada por espectroscopia de infravermelhos, com concentrações da ordem do limite de solubilidade para os respectivos contaminantes. Existem, contudo, efeitos benéficos do oxigénio em concentrações bem definidas, como o aumento da resistência mecânica do silício (endurecimento por solução) e captura de impurezas associada à

precipitação de óxidos, com tratamentos térmicos adequados (*gettering*). Foram observados precipitados e alguns defeitos estruturais gerados por estes que degradam severamente a qualidade do material – por exemplo falhas de empilhamento induzidas por oxidação (OSFs) – que se formam por aglomeração de auto-intersticiais emitidos pela rede para acomodar os precipitados. Do ponto de vista do comprimento de difusão, expõe-se a existência de uma razão óptima para as concentrações do oxigénio e do carbono, próxima de 1, e indicam-se os efeitos benéficos da passivação do volume do material por hidrogenação e da superfície por nitretação, por neutralização das impurezas e saturação das ligações pendentes da rede (e níveis de energia que lhes são inerentes).

Quanto à morfologia observou-se que a qualidade da superfície as fitas de recristalização simples em oxigénio é inexcedível por qualquer das outras variantes, devido à camada de óxido espessa que encapsula a zona. O aspecto fragmentado daquela camada, de forma proporcional à taxa de STTRECH, é uma característica específica das fitas recristalizadas por este processo em atmosfera oxidante. A observação sugere o elongamento viscoplástico com redução de espessura da camada de óxido até à fissuração daquela, expondo o fundido momentaneamente à atmosfera, e originando localmente uma camada mais fina. As fitas recristalizadas em atmosfera inerte (árgon), independentemente da variante específica, mostram protuberâncias na superfície provavelmente devidas a um mecanismo de solidificação não uniforme do silício, resultado da concentração de impurezas ao longo das fronteiras de grão.

A microestrutura típica dos materiais de silício policristalino mostra, na maior parte, fronteiras de grão altamente simétricas e não aleatórias. As fronteiras do tipo macla são particularmente frequentes nas fitas recristalizadas e parecem formar-se como mecanismo de relaxação de tensões internas do material no arrefecimento. Em geral são electricamente pouco activas, excepto quando decoradas com impurezas. A microestrutura do material de base determina a estrutura de defeitos no material recristalizado dado que aqueles (fronteiras de grão, maclas, deslocações, etc.) propagam-se para as áreas recristalizadas. Por esta razão a largura máxima dos grãos nas fitas é da mesma ordem da do grão original (< 10 mm), e inferior para velocidades elevadas (> 20 $mm \cdot min^{-1}$) devido ao encurvamento da interface de solidificação. Os grãos são tipicamente muito alongados na direcção de varrimento da zona. Nos bordos o grão é naturalmente muito mais pequeno, em especial nas variantes de deformação plástica e óptico-resistivas com suportes de grafite, como era esperado. Não ficou estabelecida uma dependência clara da dimensão do grão com a composição da atmosfera.

O estudo da densidade de deslocações por ataque químico revelou, como é típico, grande heterogeneidade. Grãos com maclas e linhas de

deslizamento apresentam, em geral, muito baixa densidade de deslocações e acredita-se serem regiões de pequenas tensões internas. Nas variantes de recristalização simples e óptico-resistiva observaram-se valores médios em pequenas áreas de $1\text{-}2\cdot10^6$ cm^{-2}. Os valores mas elevados (até $4{,}5\cdot10^6$ cm^{-2}) foram encontrados em fitas de recristalização simples em árgon e os mais baixos em fitas finas (e.g. STTRECH, tanto de atmosfera oxidante como inerte por deformação plástica do bordo). Nestes casos a densidade de deslocações está praticamente ao mesmo nível da média do material de base, *Baysix*, que é cerca de 10^5 cm^{-2}. Em qualquer dos casos não é evidente uma dependência deste parâmetro com a velocidade de recristalização ou taxa de STTRECH das fitas. No entanto o comprimento de difusão dos portadores decresce com a densidade de deslocações, especialmente acima do nível de 10^5 cm^{-2}.

O comprimento de difusão dos portadores minoritários é tomado como o principal parâmetro de qualidade dos materiais produzidos no presente trabalho. Ele integra o efeito conjunto da presença de todos os tipos de impurezas e defeitos da rede. As melhores fitas de recristalização simples em árgon, bifásicas e de deformação plástica apresentam comprimentos de difusão comparáveis ou superiores aos dos controlos (150-200 μm, dependendo do material de base). Na verdade em algumas amostras finas (bifásicas) excedem mesmo a espessura das células (~120 μm). As fitas de recristalização por Zona Fundida Linear (óptico-resistiva) têm comprimentos de difusão intermédios (~60 μm), apesar da contaminação com carbono na variante com suportes de grafite, e as fitas de recristalização em atmosfera oxidante (simples ou com STTRECH) mostram valores muito baixos (5-10 μm) provavelmente devido a defeitos estruturais electricamente activos causados pela precipitação do oxigénio (e.g. OSFs e deslocações). As maclas, em particular, apresentam alguma actividade eléctrica que resulta num decréscimo do comprimento de difusão até 30%.

Não ficou estabelecida qualquer relação entre o comprimento de difusão e parâmetros de crescimento como a velocidade de cristalização, a distância da zona ao bordo da fita ou a taxa de STTRECH, pelo que a escolha destes é determinada fundamentalmente pelas exigências de estabilidade do processo e parâmetros de qualidade morfológica e estrutural das fitas.

Foram realizadas células fotovoltaicas simples para medidas de resposta espectral as quais, quando implementadas nos materiais com maiores comprimentos de difusão, mostram rendimentos até 9,1%. As fitas óptico-resistivas com suportes de grafite, com comprimentos de difusão intermédios, mostram correntes e rendimentos superiores aos das fitas de árgon (incluindo bifásicas) e aos próprios controlos, com mais do dobro do comprimento de difusão. Para este efeito certamente concorreu um *gettering* eficaz com fósforo durante a formação da junção. Os resultados obtidos são portanto indicadores de que alguns dos materiais produzidos têm potencial

para rendimentos da mesma ordem e, em alguns casos, superiores aos dos materiais de base (*Baysix*, *Eurosil* e *Silso*).

9.3 Apreciação dos Resultados: Critério de Mérito

Para analisar comparativamente os méritos das diversas variantes de recristalização do ponto de vista de:

a) Potencial rendimento fotovoltaico dos materiais produzidos – η.

b) Consumo energético por unidade de área de fita produzida (v. tab. 3.3) – E.

c) Consumo de material de base (e por conseguinte da energia nele incorporada), que está associado à espessura final via a taxa de STTRECH real – T_r.

construiu-se a seguinte figura de mérito

$$F_M = \frac{E}{P_S \eta T_r} \tag{9.1}$$

em que, P_S é a potência incidente por unidade de área das células (1 $kW \cdot m^{-2}$, normalizado). Este parâmetro dá uma ideia do *pay-back* energético relativo dos diversos processos de recristalização. Tomando os valores médios para o comprimento de difusão da tabela 8.1 e estimando os valores máximos para o rendimento de células simples a partir do gráfico 8.7 (para silício polido com n = 1,5 Ar) obteve-se a tabela 9.1.

Parâmetro	**Árgon**	**Oxigénio**	**STTRECH**	**Bifásica**	**DefPlas**	**O-R:Si**	**O-R:C**
η / %	11,2	5,3	4,7	14,4	14,5	13	12,6
Tr	1	1	3,5	3,5	2,5	1	1
E / $kWh \cdot m^{-2}$	25	25	13	26	106	37	39
F_M / h	223	472	79	53	281	280	310

Tabela 9.1 Parâmetros de mérito das diversas variantes de recristalização.

Os resultados indicam claramente que a direcção mais interessante de investigação é a da recristalização óptica bifásica devido ao potencial para rendimentos e velocidades de recristalização elevadas. Surpreendentemente a variante de STTRECH em atmosfera oxidante, apesar dos valores muito baixos do rendimento, tem uma figura de mérito interessante devido à baixa utilização de material (T_r alto). O reciproco é válido para a variante de

atmosfera de árgon cuja principal penalização é a elevada espessura do material (T_r baixo). A variante de recristalização simples em atmosfera oxidante é fortemente penalizada por ambas as razões, ou seja pela baixa qualidade do material (η baixo) e elevada taxa de utilização do mesmo (T_r baixo). A variante de deformação plástica do bordo apesar dos bons rendimentos que possibilita é penalizada por velocidades de cristalização muito baixas. O mesmo se aplica às variantes óptico-resistivas pelo que, estritamente do ponto de vista da recristalização, não parecem oferecer vantagens relativamente aos outros métodos.

Deve contudo notar-se que, com pós-processamento adequado do material, é possível aumentar muito os comprimentos de difusão e consequentemente subir o rendimento, atenuando as diferenças entre as variantes. A dependência não linear do rendimento com o comprimento de difusão favorece claramente as fitas com baixos comprimentos de difusão iniciais pelo que, nesse caso, a figura de mérito passará a ser dominada pela taxa de crescimento e de utilização de material ($V \times T_r$).

Finalmente, tratando-se este de um trabalho essencialmente de desenvolvimento, importa referir quais os principais avanços realizados em relação a investigadores anteriores. Relativamente às variantes mais antigas, de recristalização óptica simples e com STTRECH em atmosfera oxidante, há a referir progressos significativos no que respeita às áreas recristalizadas e às velocidades de crescimento, sendo que em alguns casos estas foram multiplicadas por um factor de 5, atingindo o que se considera serem os limites práticos da técnica em velocidade e espessura mínima (taxa de STTRECH).

Do ponto de vista técnico há a realçar as variantes de recristalização óptica com STTRECH em atmosfera inerte por deformação plástica do bordo, e a de Zona Fundida Linear (óptico-resistiva). A primeira porque, tanto quanto é do conhecimento do autor, constitui uma implementação absolutamente nova da técnica de ZMR. A segunda pelo potencial que apresenta de vir a integrar um sistema de alimentação da zona fundida com matéria-prima, o que a tornaria um verdadeiro método de *cristalização*. As tentativas realizadas neste sentido depararam-se com enormes dificuldades de estabilização e alimentação da zona pelo que conheceram um limitado sucesso. No entanto foi estudado um conjunto de fenómenos associados à Zona Fundida Linear provavelmente único e, por isso, de interesse académico, conforme explicado no relatório [2]. Embora o estudo desta variante tenha consumido cerca de 90% do tempo de doutoramento, remanescem ainda muitos problemas por resolver e explicar ...

9.4 Referências

[1] M.A. Green, *The future of crystalline silicon solar cells*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **8**, (2000) 127.

[2] J.C. Henriques, *Estudo de um Processo de Cristalização de Fitas de Silício por Zona Fundida Linear*, Relatório de trabalho de doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2002.